

533,794

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/044022 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

C08F 290/14, C09C 3/00, C11D 3/42,  
D06L 3/12, D21H 21/30, C08K 3/00

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003300

(22) Date de dépôt international :

5 novembre 2003 (05.11.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/14000 8 novembre 2002 (08.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COA-  
TEX S.A.S. [FR/FR]; 35, rue Ampère, Z.I. Lyon Nord,  
F-69730 Genay (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUPONT,  
François [FR/FR]; 85, rue Deleuvre, F-69004 Lyon (FR).  
JACQUEMET, Christian [FR/FR]; 24, allée Henriette,  
F-69005 Lyon (FR). SUAU, Jean-Marc [FR/FR]; Le  
Perrault, F-69480 Lucenay (FR). MONGOIN, Jacques  
[FR/FR]; Enchuel, F-69650 Quincieux (FR).

(74) Mandataire : HESSANT, Eric; Chez Coatex S.A.S., 35,  
rue Ampère, Z.I. Lyon Nord, F-69730 Genay (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF A COPOLYMER HAVING AT LEAST ONE GRAFTED ALKOXY OR HYDROXY POLYALKYLENE GLY-  
COL FUNCTION AS AN AGENT FOR IMPROVING OPTICAL BRIGHTENING ACTIVATION, AND PRODUCTS OBTAINED

(54) Titre : UTILISATION D'UN COPOLYMER DISPOSANT D'AU MOINS UNE FONCTION GREFFÉE ALKOXY OU  
HYDROXY POLYALKYLENE GLYCOL, COMME AGENT AMÉLIORANT L'ACTIVATION DE L'AZURAGE OPTIQUE ET  
PRODUITS OBTENUS.

(57) Abstract: The invention relates to the use of a water-soluble copolymer having at least one alkoxy or hydroxy polyalkylene  
glycol function which is grafted to at least one ethylenic unsaturated monomer as an agent for improving optical brightening activa-  
tion in the areas of paper, textiles, detergency and paint.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hy-  
droxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage  
optique dans les domaines du papier, du textile, de la détergence et de la peinture.

WO 2004/044022 A1

UTILISATION D'UN COPOLYMERE DISPOSANT D'AU MOINS UNE  
FONCTION GREFFEE ALKOXY OU HYDROXY POLYALKYLENE GLYCOL,  
COMME AGENT AMELIORANT L'ACTIVATION DE L'AZURAGE OPTIQUE  
ET PRODUITS OBTENUS

5

La présente invention concerne le secteur technique du papier, du textile, de la  
détergence, de la peinture, et notamment le domaine des charges de masse et des  
sauces de couchage papetières, en vue d'apporter une amélioration de l'activation de  
10 l'azurage optique au niveau du produit final.

L'invention concerne tout d'abord l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble  
disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée  
sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant  
15 l'activation de l'azurage optique du produit final.

L'invention concerne aussi l'agent améliorant l'activation de l'azurage optique du  
produit final.

20 L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble  
disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée  
sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant  
l'activation de l'azurage optique du produit final, et mis en œuvre dans un procédé de  
dispersion de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse. Elle  
25 concerne également le procédé de dispersion mettant en œuvre ledit copolymère ainsi  
que les suspensions aqueuses ainsi obtenues.

Elle concerne aussi l'utilisation desdites suspensions aqueuses pour la fabrication des  
charges de masse et/ou des sauces de couchage. Elle concerne également les sauces  
30 de couchage et les charges de masse ainsi obtenues.

Elle concerne enfin l'utilisation desdites charges de masse et desdites sauces de  
couchage pour la fabrication et/ou le couchage des papiers. Elle concerne également  
les papiers ainsi obtenus.

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique du produit final, et mis en œuvre dans un procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse. Elle concerne également le procédé de broyage mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les suspensions aqueuses ainsi obtenues.

Elle concerne aussi l'utilisation desdites suspensions aqueuses pour la fabrication des charges de masse et/ou des sauces de couchage. Elle concerne également les sauces de couchage et les charges de masse ainsi obtenues.

Elle concerne enfin l'utilisation desdites charges de masse et desdites sauces de couchage pour la fabrication et/ou le couchage des papiers. Elle concerne également les papiers ainsi obtenus.

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique du produit final, et mis en œuvre dans un procédé de fabrication de charges de masse. Elle concerne également le procédé de fabrication des charges de masse mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les charges de masse ainsi obtenues.

Elle concerne aussi l'utilisation desdites charges de masse pour la fabrication des papiers. Elle concerne enfin les papiers ainsi obtenus.

L'invention concerne également l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique du produit final, et mis en œuvre dans un procédé de fabrication de sauces de couchage. Elle concerne également le procédé de fabrication

de sauces de couchage mettant en œuvre ledit copolymère ainsi que les sauces de couchage ainsi obtenues.

Elle concerne aussi l'utilisation des sauces de couchage ainsi obtenues pour le couchage des papiers. Elle concerne enfin les papiers ainsi obtenus.

De plus, l'invention concerne l'utilisation de copolymères hydrosolubles selon l'invention comme additifs dans la fabrication de suspensions de matières minérales préalablement dispersées et/ou broyées. Elle concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation de copolymères hydrosolubles selon l'invention comme additifs améliorant l'activation de l'azurage optique dans des compositions textiles, détergentes ou de peinture et concerne également les compositions textiles, détergentes et de peinture les contenant.

Le procédé de fabrication d'un papier comprend plusieurs étapes dont : mise en suspension aqueuse des pigments et/ou des charges minérales ; utilisation desdites suspensions pour fabriquer des charges de masse et/ou des sauces de couchage ; utilisation desdites sauces et desdites charges de masse pour coucher et/ou fabriquer les papiers. Tout au long de ce procédé, l'homme du métier conserve à l'esprit la nécessité d'obtenir un produit final présentant une forte activation de l'azurage optique, et par voie de conséquence d'obtenir la meilleure blancheur possible ; l'accroissement du degré de blancheur du produit final est en effet une préoccupation majeure pour les papetiers. Cette propriété d'activation de l'azurage optique, ainsi que les moyens connus pour améliorer celle-ci au cours du procédé précédemment décrit, sont illustrés par la suite à travers les documents accessibles à l'homme du métier dans l'art antérieur.

Au cours dudit procédé, les charges minérales et/ou les pigments, tels que le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, sont initialement mis en suspension aqueuse, seuls ou en mélanges. Pour ce faire, on utilise des agents de



dispersion et/ou d'aide au broyage de ces pigments et/ou charges minérales encore appelées matières minérales.

5 Il est à noter que dans toute la description, on parlera aussi bien de matières minérales que de charges et/ou pigments, ces termes ayant la même signification pour la Demanderesse.

10 Ces agents de dispersion et/ou d'aide au broyage se comportent comme des modificateurs de rhéologie au sens où ils fluidifient les dites suspensions. L'action mécanique du broyage, facilitée par l'emploi des agents d'aide au broyage, apporte en plus un effet de réduction de la taille des particules. On peut également utiliser des additifs permettant de réguler la viscosité desdites suspensions de matières minérales.

15 Ainsi, l'homme du métier connaît le document EP 0 610 534 qui enseigne la préparation de polymères obtenus par copolymérisation d'un monomère isocyanate et de monomères aprotiques, puis par fonctionnalisation au moyen d'amines ou d'éthers monoalkylés de polyalkylènes glycol. De tels agents sont particulièrement efficaces pour le broyage de pigments organiques.

20 De même, il connaît le document WO 00/77058 qui décrit des copolymères à base d'un dérivé insaturé d'un acide mono ou dicarboxylique, d'un dérivé insaturé de polyalkylène glycol, d'un composé polysiloxane insaturé ou d'un ester insaturé. Ces copolymères sont utilisés comme agents dispersants dans les suspensions de charges minérales, notamment dans le secteur des ciments.

25 Il connaît également le document WO 01/96007 qui décrit un copolymère ionique, hydrosoluble, et disposant d'une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol, dont le rôle est de disperser et/ou d'aider au broyage des pigments et/ou des charges minérales.

30 De même, l'homme de métier connaît aussi le document FR 2 707 182 qui lui enseigne d'utiliser une composition polymérique à base de sels d'acide polyacrylique et de phosphonates, pour fluidifier des suspensions de pigments inorganiques.

Néanmoins, ces documents, pas plus que les autres apparaissant dans l'art antérieur, n'enseignent que le greffage d'un groupement alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol améliore l'activation de l'azurage optique.

5

Lesdites suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales entrent ensuite dans la composition des charges de masse et/ou des saucés de couchage.

10 Dans le cas des charges de masse, lesdites charges sont ajoutées aux fibres avant la fabrication de la feuille de papier ; on parle de charges ajoutées dans la masse, ou de charges de masse, lors de la fabrication de la suspension fibreuse qui alimente la machine à papier, comme l'indique le document WO 99/42657. Lesdites charges peuvent être ajoutées aux fibres sous forme de suspensions de pigments et/ou de charges minérales. On peut également ajouter aux fibres des azurants optiques. Ces  
15 derniers sont des substances fluorescentes « ajoutées aux détergents ou utilisées pour traiter les textiles ou les papiers, afin d'augmenter leur blancheur » (A Dictionary of Science, Oxford University Press, Market House Books 1999), cette blancheur étant un élément fondamental pour l'utilisateur final. Les azurants optiques sont en général des molécules stylbéniques qui possèdent la propriété d'absorber une partie du rayonnement lumineux dans les longueurs d'onde de l'UV, pour la ré émettre dans le spectre visible, améliorant ainsi la blancheur du produit final. Cette blancheur est caractérisée par les facteurs de réflectance diffuse des papiers pour une longueur d'onde de 457 nm, mesurés avec et sans UV, notés respectivement  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  ; on calcule alors la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ . Ces facteurs sont  
20 mesurés suivant la norme française NF Q 03-039 avec un spectrocolumètre qui répond aux spécifications de la norme expérimentale NF Q 03-038. La blancheur peut également être caractérisée par le facteur  $W(CIE)$  mesuré selon la norme ISO / FDIS 11475.

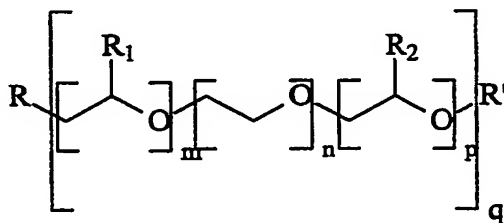
30 Dans le cas des saucés de couchage, on réalise lesdites saucés en ajoutant un certain nombre d'additifs aux suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales. On utilise notamment des latex qui jouent le rôle de liant, ainsi que des azurants optiques. Enfin, on peut ajouter à ces substances des composés dits « supports » ou

« activateurs » des azurants optiques, au sens où ils développent l'activité desdits azurants, améliorant ainsi la blancheur du produit final.

- 5 Ainsi, pour activer l'azurage optique, il est bien connu d'incorporer dans les sauces de couchage papetières un certain nombre de composés tels que par exemple l'alcool polyvinylique (APV), la carboxyméthylcellulose (CMC), la polyvinylpyrrolidone (PVP), la caséine ou encore l'amidon, qui sont décrits dans le document « Optical Brightening of Coated Papers » (Allg. Papier-Rundschau, Nov. 5, 1982, no. 44, p. 1242.).
- 10 De même, le document « Effect of Polyethylene Glycols on the Properties of Coating Colors and Coating Quality » (Wochbl. Papierfabr., Feb. 15, 1978, Vol. 106, no. 3, pp. 109-112.) enseigne à l'homme du métier l'utilisation de polyéthylène glycol comme support d'azurage optique dans les sauces de couchage papetières.
- 15 L'homme du métier connaît également le document JP 60 134096 qui décrit le couchage de papiers à partir d'une sauce de couchage contenant un liant latex à base d'un copolymère acrylique ou styrène-butadiène, des charges tels que notamment le carbonate de calcium, la craie, le talc, le kaolin, un composé stylobénique et du polyéthylène glycol. On obtient ainsi une amélioration de la blancheur des papiers.
- 20 Enfin, l'homme du métier connaît le document EP 1 001 083 qui décrit une composition polymérique contenant au moins un alcool polyvinylique et au moins un polymère hydrosoluble à pH neutre ou alcalin, utilisée dans les sauces de couchage papetières pour améliorer la rétention d'eau et activer l'azurage optique du produit final.
- 25 Poursuivant ses recherches en vue d'améliorer l'activation de l'azurage optique des papiers, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante, que l'utilisation dans des procédés de broyage de pigments et/ou de charges minérales, dans des procédés de dispersion de pigments et/ou de charges minérales, dans des procédés de fabrication de charges de masse, dans des procédés de fabrication de sauces de couchage, d'un
- 30 copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction greffée alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol sur au moins un monomère insaturé éthylénique, permet d'obtenir une augmentation de l'activation de l'azurage optique des papiers, et donc d'améliorer la blancheur du produit final.

Ainsi l'utilisation selon l'invention d'un copolymère hydrosoluble comme activateur de l'azurage optique se caractérise en ce que le copolymère dispose d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique.

De manière plus particulière, la Demanderesse a trouvé que la présence dans ledit copolymère d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

**dans laquelle :**

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$

25

diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

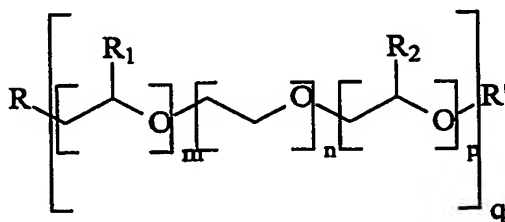
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,

a permis la mise au point de copolymères comportant au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, qui conduit à une amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers.

Ainsi, selon l'invention, ledit copolymère hydrosoluble se compose :

- a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,

- b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$
  - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - 5 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$
  - 10 diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40
  - 15 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou
- 20 méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-
- 25 (diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le
- 30 sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un

monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- 5 d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

- 10 Ledit copolymère a conduit à une amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers.

Ce but est atteint grâce à l'utilisation d'un copolymère hydrosoluble constitué :

- 15 a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique, ou dicarboxylique, ou sulfonique, ou phosphorique, ou phosphonique ou leur mélange,
- b) d'au moins un monomère non ionique de formule (I),
- 20 c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que
- 25 les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure
- 30 ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-

(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- 5 d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant,

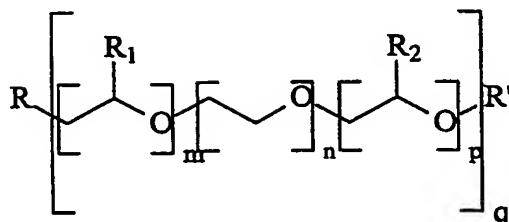
le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

10 L'utilisation, selon l'invention, d'un copolymère hydrosoluble, et disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique conduisant à une amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers, se caractérise en ce que ledit copolymère hydrosoluble est constitué :

- 15 a) d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à
- 20 insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium,
- 25 l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et
- 30 leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,



- b) d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



5

(I)

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $\text{R}_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $\text{R}_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $\text{R}'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

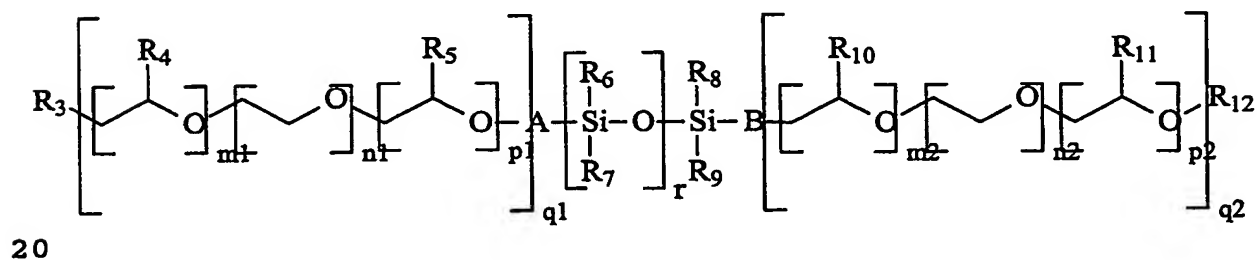
20

25

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,

- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acrylurétanne, méthacrylurétanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



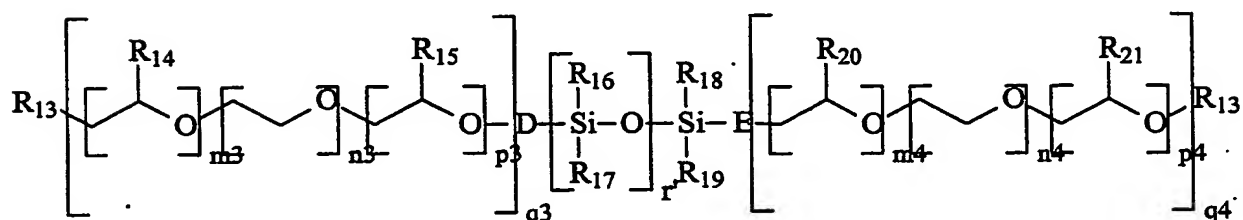
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acrylurétanne, méthacrylurétanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) éventuellement d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucre ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :

10



(III)

dans laquelle :

15

- $m_3$ ,  $p_3$ ,  $m_4$  et  $p_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_3$  et  $n_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- $q_3$  et  $q_4$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au

25

groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5        - R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 10        ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

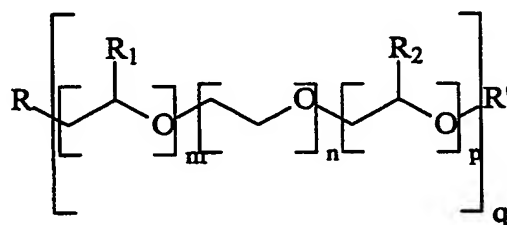
le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

Plus particulièrement l'utilisation du copolymère précité est caractérisée en ce que  
15        ledit copolymère hydrosoluble est constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à  
20        fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides  
25        d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi  
30        parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation

éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- b) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



(I)

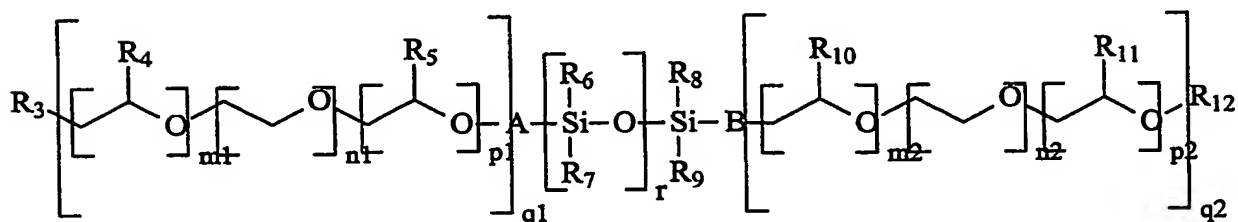
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'un monomère organofluoré, ou encore d'un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)

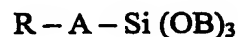


dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



dans laquelle :

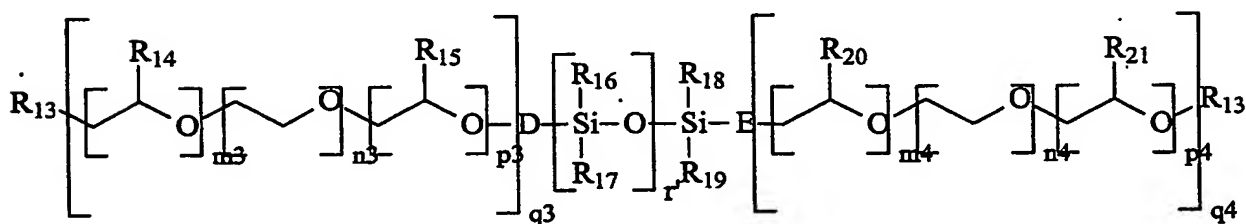
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,



- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

5

d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

15

**dans laquelle :**

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$

20

25

diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

Le copolymère utilisé selon l'invention est obtenu par des procédés connus de copolymérisation radicalaire en solution, en émulsion directe ou inverse, en suspension ou précipitation dans des solvants appropriés, en présence de systèmes catalytiques et d'agents de transfert connus, ou encore par des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée tels que la méthode dénommée Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT), la méthode dénommée Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), la méthode dénommée Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) ou encore la méthode dénommée Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization.

Ce copolymère obtenu sous forme acide et éventuellement distillé, peut être également partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou d'une fonction neutralisante polyvalente tels que par exemple pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l' amino méthyl propanol, la

morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

5

Chaque agent de neutralisation intervient alors selon des taux de neutralisation propres à chaque fonction de valence.

10

Selon une autre variante, le copolymère issu de la réaction de copolymérisation peut éventuellement avant ou après la réaction de neutralisation totale ou partielle, être traité et séparé en plusieurs phases, selon des procédés statiques ou dynamiques connus de l'homme du métier, par un ou plusieurs solvants polaires appartenant notamment au groupe constitué par l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, les butanols, l'acétone, le tétrahydrofurane ou leurs mélanges.

15

L'une des phases correspond alors au copolymère utilisé selon l'invention comme agent permettant l'amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers.

20

L'invention concerne aussi ledit copolymère disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, permettant l'amélioration de l'activation de l'azurage optique des papiers, des détergents des textiles et des peintures.

25

Ainsi selon l'invention, l'agent améliorant l'activation de l'azurage optique est caractérisé en ce qu'il est le copolymère hydrosoluble précité.

La viscosité spécifique du copolymère est symbolisée par le symbole  $\eta_{sp}$  et est déterminée de la manière suivante.

30

On prend une solution de polymérisât de façon à obtenir une solution correspondant à 2,5 g de polymère sec neutralisé à la soude et à 50 ml d'eau bipermutée. Puis, on mesure avec un viscosimètre capillaire de constante de Baume égale à 0,000105 placé dans un bain thermostaté à 25°C le temps d'écoulement d'un volume donné de

la solution précitée contenant le copolymère, ainsi que le temps d'écoulement du même volume d'eau bipermutée dépourvue dudit copolymère. Il est alors possible de définir la viscosité spécifique  $\eta_{spé}$  grâce à la relation suivante :

5

$$\eta_{spé} = \frac{(\text{temps d'écoulement de la solution de polymère}) - (\text{temps d'écoulement de l'eau bipermutée})}{\text{temps d'écoulement de l'eau bipermutée}}$$

10

Le tube capillaire est généralement choisi de telle manière que le temps d'écoulement de l'eau bipermutée pure soit d'environ 60 à 100 secondes, donnant ainsi des mesures de viscosité spécifique d'une très bonne précision.

15

L'invention concerne aussi le procédé de dispersion mettant en œuvre ledit copolymère.

20

Ce procédé de dispersion selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

25

Ce procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention est caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de

30

calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

5 L'invention concerne aussi le procédé de broyage mettant en œuvre ledit copolymère.

10 Ce procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

15 Ce procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'invention est caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde  
20 d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est plus particulièrement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

25 L'invention concerne aussi le procédé de fabrication de charge de masse mettant en œuvre ledit copolymère.

30 Ce procédé de fabrication de charge de masse selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

L'invention concerne aussi le procédé de fabrication de sauces de couchage mettant en œuvre ledit copolymère.

5 Ce procédé de fabrication de sauces de couchage selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise ledit copolymère, et de manière particulière en ce qu'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

10

Les suspensions aqueuses de charges et/ou pigments encore appelées matières minérales, dispersées, et/ou broyées, et/ou additivées du copolymère selon l'invention, se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 3,0 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

15

Elles se caractérisent également en ce que la charge et/ou pigment est choisi parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane ou toute autre charge et/ou pigment habituellement mis en œuvre dans le domaine papetier ainsi que leurs mélanges.

20

25

De manière préférentielle les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention se caractérisent en ce que la matière minérale est du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

30

Les charges de masse selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

Les sauces de couchage selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère et plus particulièrement en ce qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

Les papiers fabriqués et/ou couchés selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils contiennent ledit copolymère.

Les compositions textiles selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère.

Les compositions détergentes selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère.

Les compositions de peinture selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent ledit copolymère.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

### Exemple 1

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de dispersion de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour couler des papiers. Cet exemple concerne aussi les mesures de

l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Plus précisément, cet exemple a pour objet de démontrer l'efficacité d'un copolymère hydrosoluble selon l'invention contenant au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique, par rapport à des polymères de l'art antérieur ne disposant pas de cette fonction greffée.

Dans les essais correspondants à cet exemple, on commence par disperser une suspension de matière minérale, selon une des méthodes bien connues de l'homme du métier.

10

La viscosité Brookfield™ desdites suspensions est déterminée comme suit.

La viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, dans le flacon non agité, à une température de 23°C et à deux vitesses de rotation de 10 et 100 tours par minute avec le mobile adéquat. La lecture est effectuée après 1 minute de rotation. On obtient ainsi 2 mesures de viscosité Brookfield™ respectivement notées  $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ .

15

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, la viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 23°C et à 2 vitesses de rotation de 10 et 100 tours ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ). La lecture est effectuée après 1 minute de rotation (viscosité Brookfield™ avant agitation). Les mêmes mesures de viscosité Brookfield™ ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) sont également effectuées une fois le flacon agité pendant 5 minutes (viscosité Brookfield™ après agitation).

20

Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

Dans cet exemple, chacune des sauces de couchage est réalisée en incorporant, pour 100 parts en poids de pigment sec de ladite suspension broyée de carbonate de calcium, 15 parts exprimées en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom DL920™, et 1 part en poids en l'état d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom Blancophor P™. On pourra déterminer la viscosité initiale desdites sauces de couchage selon la même méthode que celle appliquée aux suspensions aqueuses de matières minérales.

30



Lesdites sauces de couchage servent à coucher des feuilles de carton support fabriquées par la société CASCADES LA ROCHETTE, dont la blancheur est caractérisée par les paramètres  $R_{457+UV}$ ,  $R_{457-UV}$ ,  $\Delta UV$  et  $W(CIE)$  respectivement égaux à 70,3 - 70,0 - 0,3 et 49,4. Pour chaque essai de couchage, on dispose d'une

5 feuille de carton support de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 223 g/m<sup>2</sup> que l'on couche avec la sauce de couchage à tester. Ledit couchage est réalisé au moyen d'une coucheuse de laboratoire à barres roulantes échangeables commercialisée par la société ERICHSEN sous le nom Mod. KCC 202™. Chaque

10 feuille de carton est ainsi couchée à 21 g/m<sup>2</sup> puis séchée dans une étuve non ventilée pendant 5 minutes à 50°C.

#### Essai n°1

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,75 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'art antérieur pour

15 disperser une suspension de carbonate de calcium, dont 75 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possédant une teneur en poids de matière sèche de 72 %.

Ledit copolymère est constitué (en poids) de 70 % d'acide acrylique et 30 % d'anhydride maléique. Il a une viscosité spécifique de 1,4 et est neutralisé par la

20 soude.

#### Essai n°2

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,75 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour disperser

25 une suspension de carbonate de calcium, dont 75 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possédant une teneur en poids de matière sèche de 72 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,2 est neutralisé par la potasse et est constitué de :

- 30
- a) 13,5 % d'acide acrylique et 3,5 % d'acide méthacrylique
  - b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 45$

5 Pour les essais n° 1 et 2, on détermine l'extrait sec des sauces de couchage, leur pH, et leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ).

On mesure enfin pour les cartons couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre W(CIE) selon la norme ISO /

10 FDIS 11475.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 1 et 2 est résumé dans le tableau I.

15

TABLEAU I

Essais		Caractéristiques des sauces de couchage				Blancheur des cartons couchés			
Art antérieur / invention	N°	ES	pH	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$R_{457+UV}$	$R_{457-UV}$	$\Delta UV$	W(CIE)
Art Antérieur	1	64,8	8,1	1780	325	88,9	83,7	5,2	92,4
Invention	2	65,1	8,1	5360	860	91,6	82,9	8,7	103,9

20 La lecture du tableau I montre que l'utilisation du copolymère selon l'invention contenant une fonction greffée méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000, telle qu'indiquée dans l'essai n° 2 à travers la description du monomère b), permet d'améliorer l'activation de l'azurage optique et la blancheur des cartons couchés, de manière significative.

D'autre part, on constate que les viscosités Brookfield™ des sauces de couchage

25 obtenues selon l'invention sont compatibles avec l'application industrielle usuelle.

### Exemple 2

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi les mesures de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence du taux de monomère b) sur la blancheur des papiers couchés.

- 10 Dans les essais correspondant à cet exemple, on commence par broyer une suspension de matière minérale, selon la méthode suivante.
- On utilise un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes à base de zirconium de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1 millimètre.
  - Le volume total occupé par le corps broyant est de 1000 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2700 g.
  - La chambre de broyage a un volume de 1400 centimètres cubes.
  - 20 – La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.
  - La suspension de pigment est recyclée à raison de 40 litres par heure.
  - La sortie du Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.
  - 25 – La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à environ 60°C.

La granulométrie desdites suspensions est déterminée comme suit.

- 30 Une heure après la fin du broyage, on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire dont la granulométrie (exprimée en % en poids des particules inférieures à 2 micromètres) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100.

La viscosité Brookfield™ desdites suspensions est déterminée selon la méthode décrite dans l'exemple 1.

Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

Dans cet exemple, chacune des sauces de couchage est réalisée en incorporant pour  
5 100 parts en poids de pigment sec de ladite suspension broyée de carbonate de calcium, 10 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom DL950™, et 1 part en poids en l'état d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom Blancophor P™.

10 Lesdites sauces de couchage servent à coucher des feuilles de papier précouchées. Leur blancheur est caractérisée par les paramètres  $R_{457 + UV}$ ,  $R_{457 - UV}$ ,  $\Delta UV$  et  $W(CIE)$  respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

Pour chaque essai de couchage, on dispose d'une feuille de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup> que l'on couche avec la sauce de couchage à  
15 tester. Ledit couchage est réalisé au moyen d'une coucheuse de laboratoire à barres roulantes échangeables commercialisée par la société ERICHSEN sous le nom Mod. KCC 202™. Chaque feuille de papier est ainsi couchée à 15 g/m<sup>2</sup> puis séchée dans une étuve non ventilée pendant 5 minutes à 50 °C.

#### 20 Essai n°3

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La  
25 suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

#### 30 Essai n°4

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient

avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 89,8 % d'acide acrylique et 0,2 % d'acide méthacrylique

b) 10 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

#### Essai n°5

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,01 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 79,6 % d'acide acrylique et 0,4 % d'acide méthacrylique

b) 20 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

#### Essai n°6

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une

suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

5

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 69,5 % d'acide acrylique et 0,5 % d'acide méthacrylique
- b) 30 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

10

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

15

#### Essai n°7

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

20

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,56 est neutralisé par la soude et est constitué de :

25

- a) 8,5 % acide acrylique et 1,5 % acide méthacrylique
- b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

30

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

Essai n°8

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

Essai n°9

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 0,64 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 94,5 % d'acide acrylique et 0,5 % d'acide méthacrylique
- b) 5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

Pour l'ensemble des essais n° 3 à 9, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2  $\mu\text{m}$ , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) déterminées à l'instant  $t = 0$ , puis à  $t = 8$  jours, avant et après agitation.

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre  $W(CIE)$  selon la norme ISO / FDIS 11475.

5

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 3 à 9 est résumé dans le tableau II.

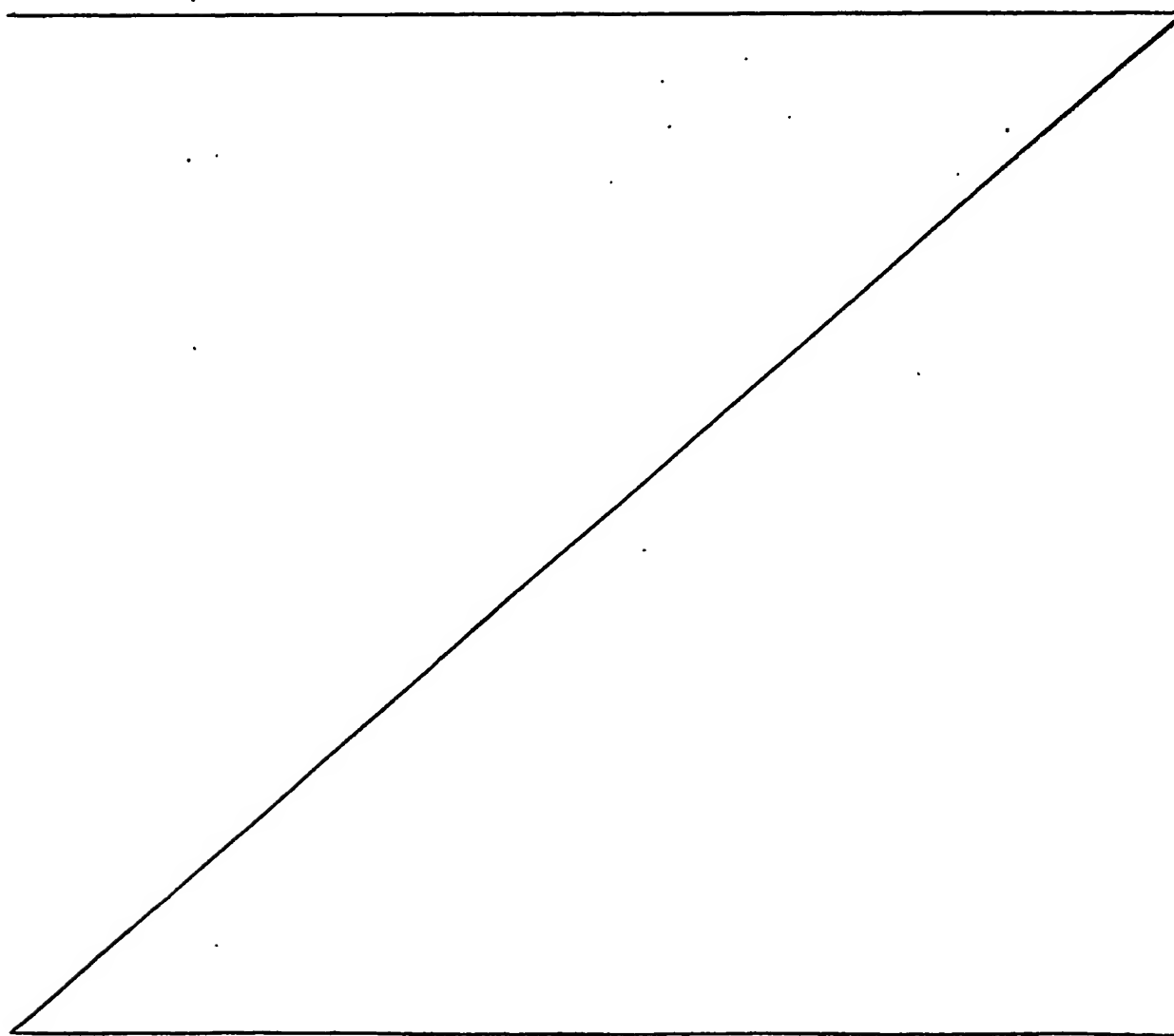




TABLEAU II

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	$\eta_{sp}/c$ (%)	ES (%)	pH	Granulométrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
							% < 2 $\mu$ m	% < 1 $\mu$ m	$\mu$ 10	$\mu$ 100	$\mu$ 10	$\mu$ 100	$\mu$ 10	$\mu$ 100	R <sub>457</sub> +UV	R <sub>457</sub> -UV	$\Delta$ UV	W (CIE)
	3	Art antérieur	100 % AA	0,64	75,7	9,5	89,8	60,5	510	200	3000	800	470	190	91,4	85,2	6,2	95,5
	4	Invention	89,8 % AA 0,2 % AMA 10 % M MePEG5000	1,08	75,9	9,9	85,9	53,3	350	170	2510	640	450	200	92,8	85,2	7,6	97,4
	5	Invention	79,6 % AA 0,4 % AMA 20 % M MePEG5000	1,01	76,2	9,8	90,1	60,5	1710	610	20400	2720	2110	700	93,1	85,1	8	98,4
	6	Invention	69,5 % AA 0,5 % AMA 30 % M MePEG5000	1,08	75,3	9,9	85,7	55,5	1080	410	9560	1760	1170	430	93,4	84,9	8,5	100,2
	7	Invention	8,5 % AA 1,5 % AMA 90 % M MePEG5000	1,56	75,4	8,4	76,1	44,8	1880	740	5000	2020	1660	690	92,8	85,5	7,3	101,2
	8	Art antérieur	100 % AA	0,64	75,8	9,6	90,4	61,3	320	110	1210	510	400	130	91,2	85,4	5,8	95,4
	9	Invention	94,5 % AA 0,5 % AMA 5 % M MePEG5000	0,96	75,9	9,4	89,3	58,8	540	220	4440	1110	790	340	93,2	85,3	7,9	98,0

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG5000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau II montre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, permettent d'apporter une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers couchés, ainsi qu'une nette amélioration de leur blancheur et ce, quel que soit le taux du monomère b) tel que décrit dans les essais n° 4, 5, 6, 7 et 9.

En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales manipulables même après stockage sans agitation.

### 10 Exemple 3

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence de la longueur de la chaîne greffée d'alkoxy polyalkylène glycol (c'est à dire la valeur de  $(m+n+p)q$  dans la formule (I) qui entre dans la description du monomère b)), ainsi que l'influence de la nature chimique de la molécule greffant ledit groupement alkoxy polyalkylène glycol à la chaîne principale du polymère.

Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m<sup>2</sup>. Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup>. Leur blancheur est caractérisée par les paramètres  $R_{457+UV}$ ,  $R_{457-UV}$ ,  $\Delta UV$  et  $W(CIE)$  respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

Essai n°10

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

Essai n°11

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 0,84 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 18 % d'acide méthacrylique
  - b) 82 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
    - $R_1$  représente l'hydrogène
    - $R_2$  représente l'hydrogène
    - R représente le groupe méthacrylate
    - $R'$  représente le radical méthyle
- avec  $(m+n+p)q = 8$

Essai n°12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$

déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 0,78 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 8,3 % acide acrylique et 8,7 % d'acide méthacrylique

b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 17$

#### Essai n°13

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,47 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 17 % d'acide acrylique

b) 77,6 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacryuréthane, produit de la réaction du méthacrylate d'éthylène glycol et du toluène dites

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

c) 5,4 % d'acrylate d'éthyle

Essai n° 14

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 3,66 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 10 % d'acide acrylique
- b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupement 3 isopropenyl  $\alpha, \alpha$  diméthylbenzyl uréthane

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

Pour l'ensemble des essais n° 10 à 14, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie repérée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2  $\mu\text{m}$ , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) déterminées à l'instant  $t = 0$ , puis à  $t = 8$  jours, avant et après agitation.

25

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre W(CIE) selon la norme ISO / FDIS 11475.

30

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 10 à 14 est résumé dans le tableau III.

TABLEAU III

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	$\eta_{sp}$ (%)	ES (%)	pH	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
							% <2 µm	% <1 µm	µ10	µ100	µ10	µ100	µ10	µ100	R <sub>457</sub> +UV	R <sub>457</sub> -UV	Δ UV	W (CIE)
	10	Art antérieur	100 % AA	0,64	76,0	9,4	60,2	37	400	140	670	320	330	130	91,4	84,9	6,5	95,7
	11	Invention	18 % AMA 82 % M MePEG350	0,84	75,3	8,8	60,4	35,4	390	290	18750	2030	7540	890	96,5	85,5	11	110,9
	12	Invention	8,3 % AA 8,7 % AMA 83 % M MePEG750	0,78	75,9	9,0	60,5	32,7	190	150	1440	460	220	160	95,6	85,0	10,6	109,5
	13	Invention	17 % AA 77,6 % MAEG- TDI-MePEG5000 5,4%AE	1,47	75,7	9,3	63,4	36,9	300	190	3800	820	590	280	96,1	85,0	11,1	112,6
	14	Invention	10 % AA 90 % IDMBI MePEG5000	3,66	75,3	8,6	60,6	33,5	1630	460	12300	1500	2960	740	95,0	85,3	9,7	109,0

AA désigne :

AMA désigne :

AE désigne :

M MePEG350 désigne :

M MePEG750 désigne :

MAEG-TDI-MePEG5000 désigne :

IDMBI MePEG5000 désigne :

l'acide acrylique

l'acide méthacrylique

l'acrylate d'éthyle

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 350

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 750

le méthacrylate d'éthylène glycol, du toluène

diisocyanate et du méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

le produit de la réaction du méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000 avec le 3

isopropenyl α,α diméthylbenzyl isocyanate

La lecture du tableau III démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur et ce, pour différentes natures du monomère b) contenant le groupement alkoxy polyalkylène glycol d'une part, et d'autre part pour une valeur de  $(m+n+p)q$  comprise entre 5 et 150, dans la définition du monomère b) tel que décrit à travers la formule (I).

En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales manipulables même après stockage sans agitation.

#### **Exemple 4**

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence de la nature du monomère choisi parmi les constituants c) et d) du copolymère selon l'invention.

Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m<sup>2</sup>. Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup>. Leur blancheur est caractérisée par les paramètres  $R_{457+UV}$ ,  $R_{457-UV}$ ,  $\Delta UV$  et  $W(CIE)$  respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

Essai n°15

- Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique
- 5 selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.
- 10 Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

Essai n°16

- 15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en
- 20 poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,74 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- 25 a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique
- b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- $R_1$  représente l'hydrogène
- $R_2$  représente l'hydrogène
- R représente le groupe méthacrylate
- R' représente le radical méthyle
- 30 avec  $(m+n+p)q = 113$
- c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :
- R représente le groupe vinylique
- B représente le radical éthyle



Essai n°17

- Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.
- 10 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,88 est neutralisé par la soude et est constitué de :
- a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique
  - b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
    - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène
    - 15 R<sub>2</sub> représente l'hydrogène
    - R représente le groupe méthacrylate
    - R' représente le radical méthyle
    - avec  $(m+n+p)q = 113$
  - c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :
    - 20 R représente le groupe méthacrylate
    - A représente une chaîne propyle
    - B représente le radical méthyle

Essai n°18

- 25 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en
- 30 poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 3,52 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique  
b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

- c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :

R représente le groupe méthacrylate

A représente une chaîne propyle

B représente le radical méthyle

#### Essai n°19

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,99 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique

- b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

- c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :

R représente le groupe méthacrylate

A représente une chaîne propyle

B représente le radical méthyle

Essai n°20

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,74 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique

b) 69,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

c) 3 % d'acrylate de 2 éthyl perfluoro alkyle constitué d'un motif contenant 21 atomes de fluor et 10 atomes de carbone

Essai n°21

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,78 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique

b) 68,9 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente l'hydrogène

R<sub>2</sub> représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

5 avec  $(m+n+p)q = 113$

et 3% d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente le radical méthyle

R<sub>2</sub> représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

10 R' représente le radical butyle

avec  $(m+n+p)q = 32$

d) 0,3 % de diméthacrylate d'éthylène glycol.

#### Essai n°22

15 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,70 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en

20 poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,80 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique

25 b) 68,9 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente l'hydrogène

R<sub>2</sub> représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

30 avec  $(m+n+p)q = 113$

et 3% d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente le radical méthyle

R<sub>2</sub> représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylamido

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 22$

d) 0,3 % d'un monomère de formule (III) dans laquelle :

5

R<sub>13</sub> représente le radical méthacrylate de propyle

R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub> représentent le groupement méthyle

D et E ne sont pas présents

$m3 = n3 = p3 = m4 = n4 = p4 = 0$

$r' = 14$

10

Pour l'ensemble des essais de n° 15 à 22, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2  $\mu\text{m}$ , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) déterminées à l'instant  $t = 0$ , puis à  $t = 8$  jours, avant et

15

après agitation.  
On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre W(CIE) selon la norme ISO / FDIS 11475.

20

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 15 à 22 est résumé dans le tableau IV.

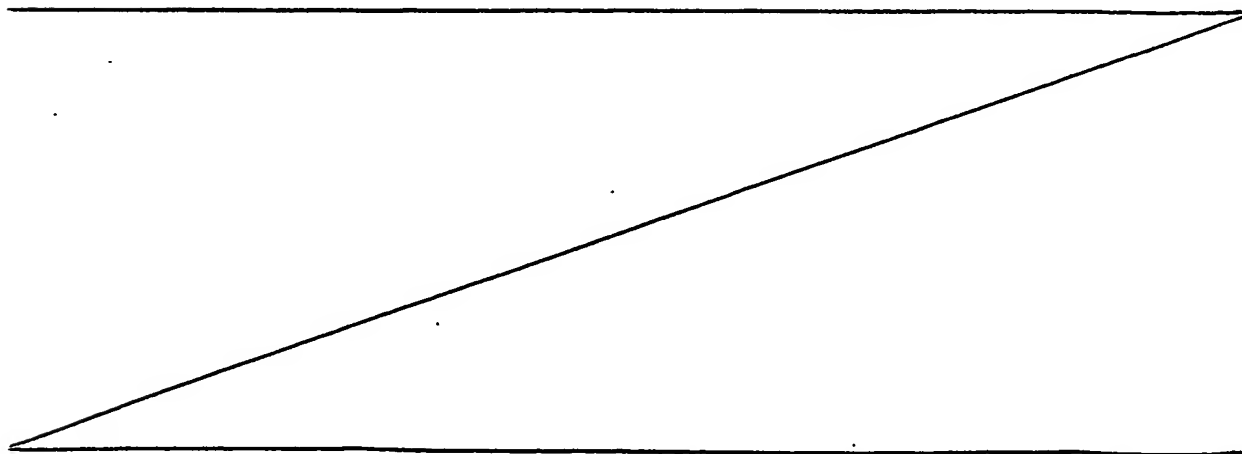


TABLEAU IV

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	$\eta_{sp}/c$ (%)	pH	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
						% < 2 µm	% < 1 µm	µ10	µ100	µ10	µ100	µ10	µ100	R <sub>457</sub> +UV	R <sub>457</sub> -UV	Δ UV	W (CIE)
15		Art antérieur	100% AA	0,64	76,0	90,1	59,6	390	150	1000	360	310	140	91,1	85,0	6	93
16		Invention	11,8 % AA 16 % AMA 69,2 % M MePEG 5000 3 % vinyl triéthoxy silane	2,74	76,5	79,1	46,1	1930	560	16000	2030	1670	570	94,8	85,4	9,4	107,1
17		Invention	11,8 % AA 16 % AMA 69,2 % M MePEG 5000 3 % 3-méthacryloxy propyl triméthyl silane	2,88	75,4	78,3	45,3	810	320	8480	1340	940	380	95,0	85,4	9,6	107,6
18		Invention	11,8 % AA 16 % AMA 69,2 % M MePEG 5000 3 % 3-méthacryloxy propyl triméthyl silane	3,52	76,1	75,8	44,1	1890	560	13980	1850	1120	420	94,8	85,2	9,4	107
19		Invention	11,8 % AA 16 % AMA 72,2 % M MePEG 5000 3 % 3-méthacryloxy propyl triméthyl silane	1,99	75,3	81,1	48,3	750	290	8080	1430	1340	430	95	85,6	9,6	107,3
20		Invention	11,8 % AA 16 % AMA 69,2 % M MePEG 5000 3 % acrylate de 2-éthyl perfluoro alkyle	2,74	76,2	80,5	47,8	2390	680	14880	1900	1960	610	94,8	85,4	9,4	107,1

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG5000 :

désigne le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

TABLEAU IV (suite)

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	$\eta_{sp}$ (%)	ES (%)	pH	Granulo- métrie	Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
								$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	R <sub>457</sub> +UV	R <sub>457</sub> -UV	$\Delta$ UV	W (CIE)
	21	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 68,9 % M MePEG 5000 3 % méthacrylate de butoxy 16 OE 16 OP 1700 0,3 % diméthacrylate d'éthylène glycol	2,78	76,3	9,2	% <2 $\mu$ m	3460	820	15560	2210	4160	1020	93,8	85,4	8,4	104,4
	22	Invention	11,8 % AA 16 % AMA 68,9 % M MePEG 5000 3 % méthacrylamido méthoxy OE 19 OP3 0,3 % diméthacrylate de siloxane de poids moléculaire 1100	2,80	76,4	9,4	78,6 46,5	1980	570	11520	1840	1760	580	94,5	85,4	9,1	106,5

AA désigne :

AMA désigne :

M MePEG5000 :

l'acide acrylique

l'acide méthacrylique

désigne le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids

moléculaire 5000

le monomère b) du copolymère selon l'invention tel que décrit dans l'essai

21

le monomère b) du copolymère selon l'invention tel que décrit dans l'essai

22

le monomère d) du copolymère selon l'invention tel que décrit dans

l'essai 22

méthacrylate de butoxy 16 OE 16 OP 1700 désigne :

méthacrylamido méthoxy OE 19 OP3 désigne :

diméthacrylate de siloxane de poids moléculaire 1100 désigne :

La lecture du tableau IV démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur et ce, pour différents monomères c) ou d) du copolymère selon l'invention.

- 5 En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales manipulables même après stockage sans agitation.

10 **Exemple 5**

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées  
15 pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence de la viscosité spécifique du copolymère selon l'invention, pour une composition monomérique constante.

20 Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin  
25 à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m<sup>2</sup>. Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup>. Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R<sub>457 + UV</sub>, R<sub>457 - UV</sub>, ΔUV et W(CIE) respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

30

Pour les essais n° 23 à 28, la composition en poids du copolymère selon l'invention est constante et égale à :

- a) 18,6 % d'acide acrylique et 1,4 % d'acide méthacrylique



b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente l'hydrogène

R<sub>2</sub> représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

5 R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

#### Essai n°23

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

15 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 0,77 est neutralisé par la soude.

#### Essai n°24

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,00 est neutralisé par la soude.

25

#### Essai n°25

30 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,40 est neutralisé par la soude.

Essai n°26

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 2,72 est neutralisé par la soude.

10 Essai n°27

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 4,79 est neutralisé par la soude.

Essai n°28

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 7,85 et est neutralisé par la soude.

Les copolymères selon l'invention tels que décrits dans les essais n° 23 à 28 sont comparés dans cet exemple au polymère de l'art antérieur décrit dans l'essai n° 10 de l'exemple 3.

Pour l'ensemble des essais de n° 23 à 28, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en

poids de particules inférieures à 1 et 2  $\mu\text{m}$ , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) déterminées à l'instant  $t = 0$ , puis à  $t = 8$  jours, avant et après agitation.

- 5 On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre  $W(\text{CIE})$  selon la norme ISO / FDIS 11475.
- 10 L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 23 à 28 est résumé dans le tableau V.

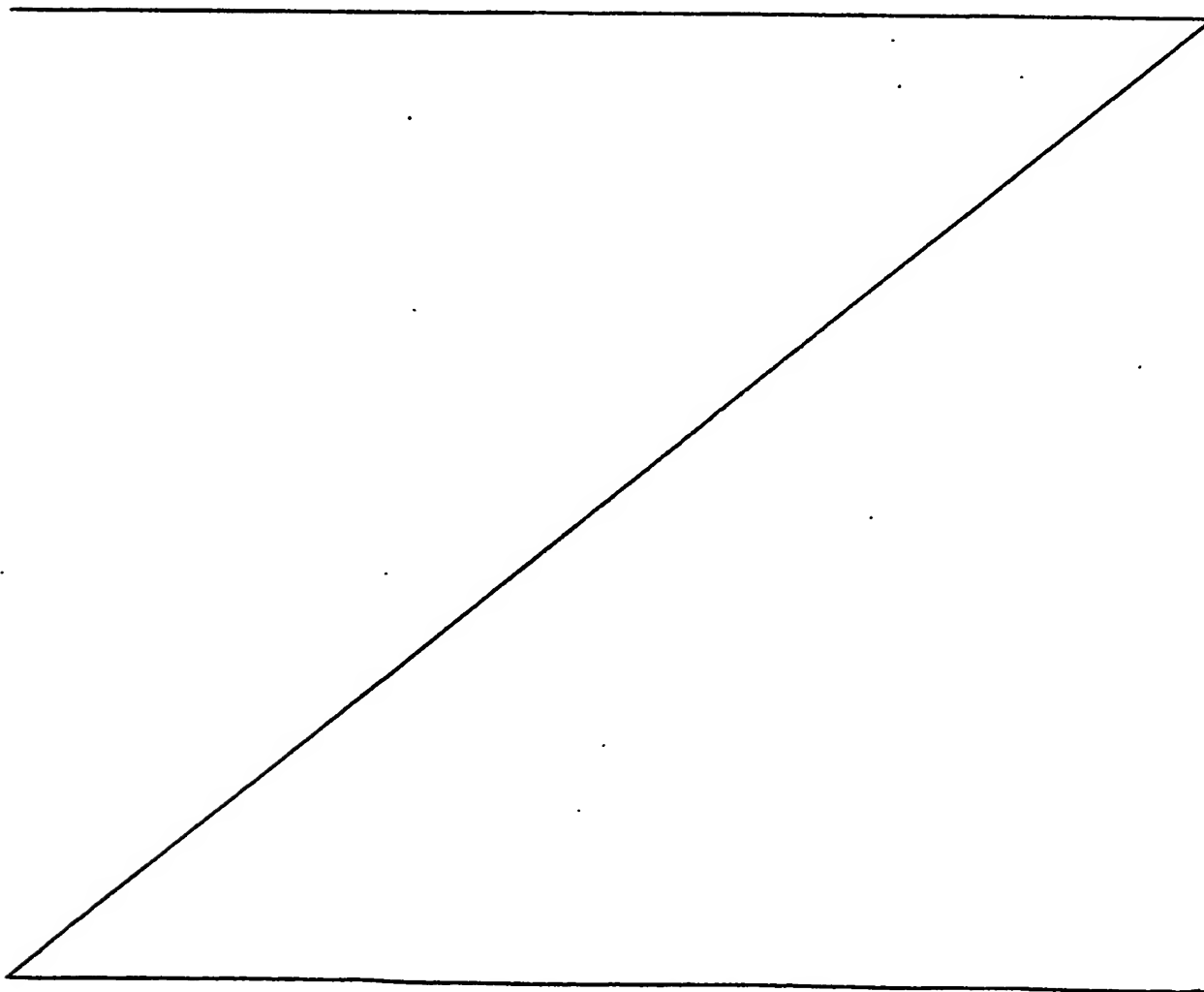


TABLEAU V

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	$\eta_{sp}$	ES (%)	pH	Granulo- métrie	Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
								$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	R <sub>457</sub> +UV	R <sub>457</sub> -UV	$\Delta$ UV	W (CIE)
	10	Art antérieur	100 % AA	0,64	76,0	9,4	37	400	140	670	320	330	130	91,4	84,9	6,5	95,7
	23	Invention	18,6 % AA	0,77	75,5	8,8	25,5	6380	1220	10800	2090	6680	1320	96,7	84,9	11,8	113,8
	24	Invention		1,00	75,0	9,1	34,4	160	140	1380	600	250	190	96,2	84,8	11,4	112,7
	25	Invention	1,4 % AMA	1,40	75,2	9,2	37,9	270	160	1380	580	320	180	96,9	84,9	12	114,9
	26	Invention		2,72	75,4	9,4	30,4	810	310	5200	1150	990	350	96,9	84,8	12,1	115,1
	27	Invention	80 % M MePEG5000	4,79	54,7	9,2	28,9	1270	360	8600	1220	990	330	97,3	85,9	11,4	114,7
	28	Invention		7,85	75,5	9,7	27,4	380	190	4560	970	530	240	97,8	85,8	12	114,9

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG5000 désigne : le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau V démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur, pour une large gamme de viscosité spécifique allant de 0,5 à 8.

- 5 En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales manipulables même après stockage sans agitation.

### Exemple 6

10

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence de la composition monomérique d'un copolymère selon l'invention, pour un taux constant de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

15

20

Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m<sup>2</sup>. Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup>. Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R<sub>457 + UV</sub>, R<sub>457 - UV</sub>, ΔUV et W(CIE) respectivement égaux à 88,4 - 85,8 - 2,6 et 89,5.

25

30

### Essai n°29

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique

selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

- 5 Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

#### Essai n°30

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

- 15 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,34 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 8,6 % d'acide acrylique et 1,4 % d'acide méthacrylique

b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

20  $R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

c) 10 % d'acrylamide

25

#### Essai n°31

30 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,24 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,6 % d'acide acrylique, 1,4 % d'acide méthacrylique et 10 % d'acide itaconique
- 5 b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- $R_1$  représente l'hydrogène  
 $R_2$  représente l'hydrogène  
 $R$  représente le groupe méthacrylate  
 $R'$  représente le radical méthyle
- 10 avec  $(m+n+p)q = 113$

#### Essai n°32

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient

15 avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,38 est neutralisé par la soude et est constitué de :

20

- a) 8,6 % d'acide acrylique, 1,4 % d'acide méthacrylique et 10 % de phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol
- b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- $R_1$  représente l'hydrogène  
 $R_2$  représente l'hydrogène
- 25  $R$  représente le groupe méthacrylate  
 $R'$  représente le radical méthyle  
avec  $(m+n+p)q = 113$

#### Essai n°33

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient

avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,24 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 8,6 % d'acide acrylique, 1,4 % d'acide méthacrylique et 10 % d'acide acrylamido méthyl propane sulfonique

b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

#### 15 Essai n°34

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,92 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 20 % d'acide méthacrylique

b) 80 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

Les copolymères selon l'invention tels que décrits dans les essais n° 30 à 33 sont comparés dans cet exemple au polymère de l'art antérieur décrit dans l'essai n° 10 de



l'exemple 3. Le copolymère selon l'invention tel que décrit dans l'essai n° 34 est comparé dans cet exemple au polymère de l'art antérieur décrit dans l'essai n° 29 de cet exemple. En effet, comme on le voit dans le tableau de valeurs correspondant, on compare des polymères ayant permis d'obtenir des suspensions de matière minérale  
5 de granulométries semblables.

Pour l'ensemble des essais n° 30 à 34, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2  $\mu\text{m}$ , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100  
10 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) déterminées à l'instant  $t = 0$ , puis à  $t = 8$  jours, avant et après agitation.

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457 + \text{UV}}$  et  $R_{457 - \text{UV}}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta\text{UV} = R_{457 + \text{UV}} - R_{457 - \text{UV}}$ , et on mesure également le paramètre  $W(\text{CIE})$  selon la norme ISO /  
15 FDIS 11475.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 30 à 34 est résumé dans le tableau VI.

20

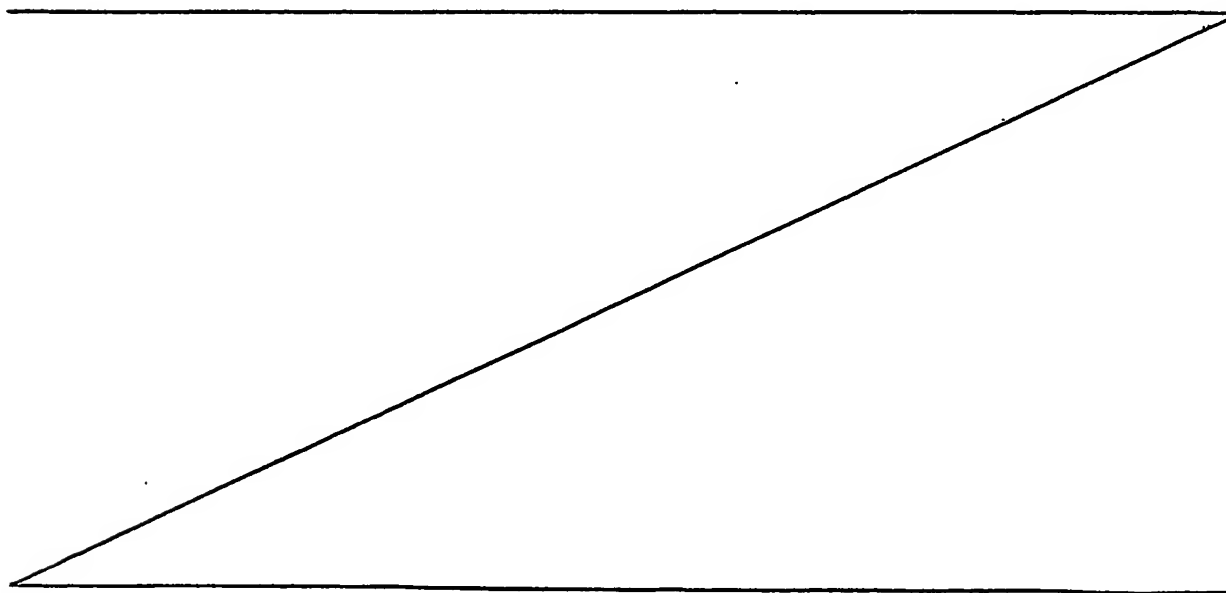


TABLEAU VI

5

10

15

20

25

30

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	$\eta_{sp}$ (%)	ES (%)	pH	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
							%<2 µm	%<1 µm	µ10	µ100	µ10	µ100	µ10	µ100	R <sub>457</sub> +UV	R <sub>457</sub> -UV	ΔUV	W (CIE)
	10	Art antérieur	100 % AA	0,64	76,0	9,4	60,2	37	400	140	1570	320	330	130	91,4	84,9	6,5	95,7
	30	Invention	8,6 % AA 1,4 % AMA 10 % Acrylamide 80 % M MePEG5000	1,34	75,4	8,6	62,2	35,9	240	170	2000	720	390	230	97,1	85,1	12	114,9
	31	Invention	8,6 % AA 1,4 % AMA 10 % Acide Itaconique 80 % M MePEG5000	1,24	75,9	9,0	61,6	34	260	150	1320	570	370	180	97,2	84,7	12,5	115,6
	32	Invention	8,6 % AA 1,4 % AMA 10 % Phosphate de MAEG 80 % M MePEG5000	1,38	75,6	9,0	58,7	31,8	300	170	1480	420	280	170	97,0	84,8	12,2	115,0
	33	Invention	8,6 % AA 1,4 % AMA 10 % AMPS 80 % M MePEG5000	1,24	75,4	8,7	58,7	31,6	210	180	1380	610	350	220	97,1	85,1	12	111,5
	29	Art antérieur	100 % AA	0,64	75,7	9,5	82,8	50,0	450	180	2700	600	410	150	91,0	85,0	6,0	95,2
	34	Invention	20 % AMA 80 % M MePEG5000	1,92	75,8	8,9	81,2	48,7	1220	450	12900	2040	2920	780	96,8	85,5	11,3	113,8

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

Phosphate de MAEG désigne :

le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol

AMPS désigne :

l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique

M MePEG5000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau VI démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur, pour un taux constant de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000 et ce, pour une large variété de compositions monomériques. En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales manipulables même après stockage sans agitation.

10

### Exemple 7

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'influence du taux et de la nature du système de neutralisation du copolymère selon l'invention, pour une composition monomérique constante.

20

Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage formulées selon la méthode décrite pour l'exemple 2. Lesdites sauces de couchage servent enfin à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m<sup>2</sup>. Lesdites feuilles sont des feuilles de papier pigmentées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup>. Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R<sub>457 + UV</sub>, R<sub>457 - UV</sub>, ΔUV et W(CIE) respectivement égaux à 90,9 - 83,8 - 7,1 et 103,6.

30

Pour les essais n° 36 à 39 et 41 à 44, la composition du copolymère selon l'invention est constante et fixée en poids à :

a) 11,8 % d'acide acrylique et 16 % d'acide méthacrylique

b) 72,2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

5  $R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 8$

#### Essai n°35

10 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre

15 Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère qui a une viscosité spécifique de 0,64 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par un système composé en moles de 70 % d'ions sodium et 30 % d'ions calcium pour cet essai.

#### 20 Essai n°36

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$

25 déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est totalement neutralisé par l'ion potassium pour cet essai.

#### 30 Essai n°37

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient

avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

5 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par un système composé en moles de 70 % d'ions sodium et 30 % d'ions calcium pour cet essai.

#### Essai n°38

10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

15 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par un système composé en moles de 50 % d'ions sodium et 50 % d'ions magnésium pour cet essai.

#### Essai n°39

20 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en  
25 poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par l' amino méthyl propanol pour cet essai.

#### Essai n°40

30 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de

particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit homopolymère qui a une viscosité spécifique de 0,64 quant il est neutralisé par de la soude, est neutralisé par un système composé en moles de 70 % d'ions sodium

5 et 30 % d'ions calcium pour cet essai.

#### Essai n°41

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une  
10 suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de  
15 la soude, n'est pas neutralisé pour cet essai (toutes ses fonctions carboxyliques restent acides).

#### Essai n°42

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport  
20 au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

25 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est totalement neutralisé par la triéthanolamine pour cet essai.

#### Essai n°43

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport  
30 au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$

déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est totalement neutralisé par l'ion ammonium pour cet essai.

5

#### Essai n° 44

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient  
10 avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 76 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,08 quand il est neutralisé par de la soude, est neutralisé à 50 % par l'ion potassium, 50 % de ses fonctions restant  
15 acides.

Pour l'ensemble des essais de n° 35 à 44, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2 µm, leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100  
20 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) déterminées à l'instant  $t = 0$ , puis à  $t = 8$  jours, avant et après agitation.

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre  $W(CIE)$  selon la norme ISO /  
25 FDIS 11475.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 35 à 44 est résumé dans le tableau VII.

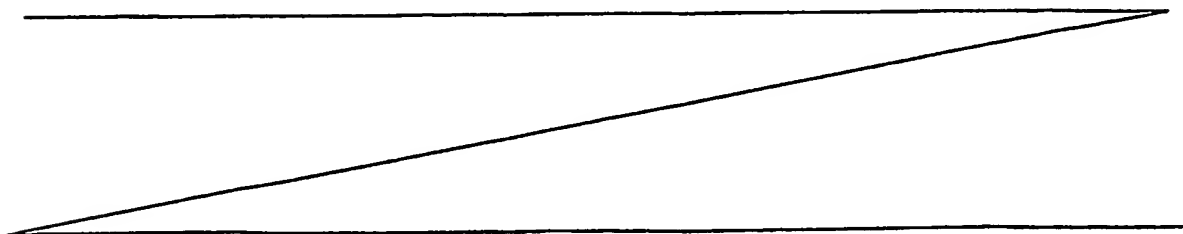


TABLEAU VII

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	Neutrali- sation	$\eta_{sp}$ (%)	pH	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
							%<2 µm	%<1 µm	µ-10	µ-100	µ-10	µ-100	µ-10	µ-100	R <sub>457</sub> +UV	R <sub>457</sub> -UV	Δ UV	W (CIE)
	35	Art antérieur	100 % AA	70%Na 30%Ca	0,64	75,5	90,6	60,4	310	120	2690	600	290	130	94,0	85,4	8,536	107,7
	36	Invention	11,8 % AA	100%K	1,08	75,9	78,0	49,4	2330	890	18000	4300	7500	1070	95,6	85,1	10,5	110,7
	37	Invention	16 % AMA	70%Na 30%Ca	1,08	76,0	81,9	50	2090	560	10200	1470	1690	580	96,0	85,4	10,6	111,2
	38	Invention	72,2% M MePEG350	50%Na 50%Mg	1,08	76,7	79,4	47,9	660	280	8440	1340	1220	460	96,0	85,2	10,8	111,9
	39	Invention		100%AMP	1,08	75,8	76,2	45,6	5500	1350	15000	3240	7800	1850	96,3	85,3	11,0	114,5
	40	Art antérieur	100 % AA	70%Na 30%Ca	0,64	75,1	61,6	36,0	330	120	420	220	230	110	95,0	85,9	10,1	111,2
	41	Invention	11,8 % AA	Non neutralisé	1,08	75,1	61,7	34,8	1830	410	3480	780	970	280	96,2	84,8	11,4	113,8
	42	Invention	16 % AMA	100%TEA	1,08	75,2	55,2	31,5	550	220	2900	680	970	290	97,0	84,7	11,3	112,0
	43	Invention	72,2% M MePEG350	100%NH4	1,08	75,5	66	38,5	1340	500	5800	1490	3140	780	96,2	85,1	11,1	112,2
	44	Invention		50%K	1,08	76,3	66,7	37,6	670	270	3880	830	660	270	96,3	84,9	11,4	112,7

AA désigne :

AMA désigne :

M MePEG350 désigne :

AMP désigne :

TEA désigne :

l'acide acrylique

l'acide méthacrylique

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 350

l'acide méthacrylique

l'acide méthacrylique

la triéthanolamine



La lecture du tableau VII démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur, pour une composition monomérique constante et ce, pour différents taux et nature du système de neutralisation envisagé.

En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales manipulables même après stockage sans agitation.

### **Exemple 8**

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de broyage de charges minérales. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer différentes compositions monomériques d'un copolymère selon l'invention.

Dans cet exemple, on commence par broyer des suspensions de matière minérale selon le procédé décrit pour l'exemple 2. On détermine leur granulométrie ainsi que leur viscosité Brookfield™ selon les méthodes décrites pour l'exemple 2. Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition de sauces de couchage réalisées en incorporant pour 100 parts en poids de pigment sec de ladite suspension broyée de carbonate de calcium, 10 parts en poids sec de latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom DL950™, 0,2 part d'un co-liant commercialisé par la société COATEX sous le nom de Rheocoat™ 35, et 1 part en poids en l'état d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom Blancophor P™.

Lesdites sauces de couchage servent enfin à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m<sup>2</sup>. Lesdites

feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup>.

5     Essai n° 45

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,65 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 78,2 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

15

Essai n° 46

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,50 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 78,3 %.

25     Ledit copolymère est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 13,3 % d'acide acrylique et 3,3 % d'acide méthacrylique
- b) 78,4 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente l'hydrogène

R<sub>2</sub> représente l'hydrogène

30     R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $m = p = 0$  ;  $n = 45$  ;  $q = 1$  et avec  $(m+n+p)q = 45$

- c) 5 % de vinyl pyrrolidone.

Essai n° 47

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,20 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 78,6 %.

Ledit copolymère est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 94 % d'acide acrylique et 1 % d'anhydride maléique
  - b) 5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
    - $R_1$  représente l'hydrogène
    - $R_2$  représente l'hydrogène
    - R représente le groupe vinyle
    - $R'$  représente l'hydrogène
- avec  $m = p = 0$  ;  $n = 113$  ;  $q = 1$  et avec  $(m+n+p)q = 113$

Essai n° 48

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1,50 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 75 %.

Ledit copolymère est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 94 % d'acide acrylique et 1 % d'anhydride maléique
  - b) 2 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
    - $R_1$  représente l'hydrogène
    - $R_2$  représente l'hydrogène
    - R représente le groupe vinyle
    - $R'$  représente l'hydrogène
- avec  $m = p = 0$  ;  $n = 113$  ;  $q = 1$  et avec  $(m+n+p)q = 113$
- c) 3 % d'un monomère de formule (IIb) dans laquelle :
    - R représente le groupe méthacrylate

A représente une chaîne propyle

B représente le radical méthyle

5 Pour l'ensemble des essais de n° 45 à 48, on détermine l'extrait sec des suspensions de matière minérale, leur pH, leur granulométrie caractérisée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et 2  $\mu\text{m}$ , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) déterminées à l'instant  $t = 0$ , puis à  $t = 8$  jours, avant et après agitation.

10 On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre  $W(\text{CIE})$  selon la norme ISO / FDIS 11475.

15 L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 45 à 48 est résumé dans le tableau VIII.

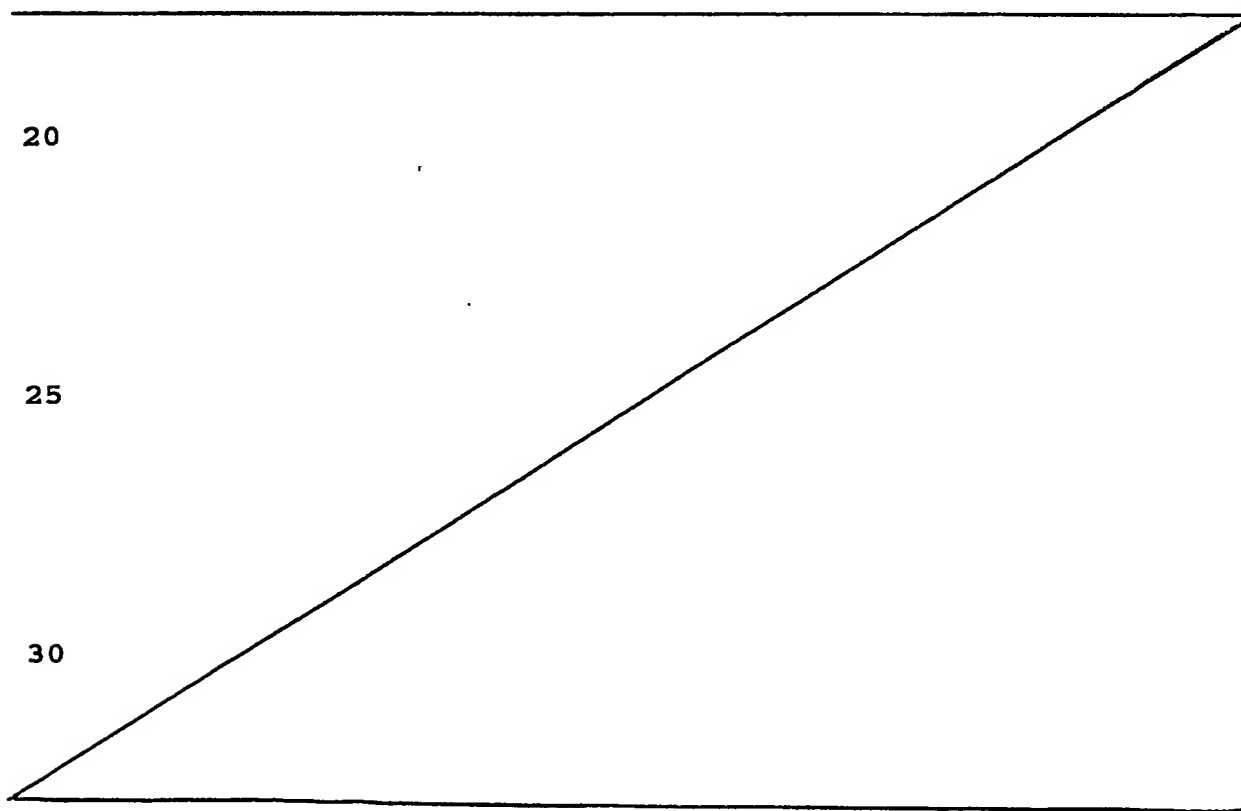


TABLEAU VIII

N°	Essais	Composition du polymère	ES (%)	Granulo- métrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Blancheur			
				% < 2 µm	% < 1 µm	µ <sub>10</sub>	µ <sub>100</sub>	µ <sub>10</sub>	µ <sub>100</sub>	µ <sub>10</sub>	µ <sub>100</sub>	R <sub>457</sub> +UV	R <sub>457</sub> -UV	Δ UV	W (CIE)
45	Art antérieur Invention	100 % AA	78,2	89,3	61,2	730	244	7100	1580	1800	610	89,5	85,2	4,3	90,4
46	Invention	13,3 % AA 3,3 % AMA 5 % VP 78,4 % M MePEG2000	78,3	95,1	66,9	1820	570	18000	3730	2300	720	92,4	85,3	7,1	108,2
47	Invention	94 % AA 1 % Anhydride Maléique 5 % Vinyl PEG5000	78,6	90,8	62	2150	750	28000	4120	6600	1790	90,6	85,0	5,6	93,4
48	Invention	94 % AA 1 % Anhydride Maléique 2 % Vinyl PEG5000 3% formule (IIb)	75,0	93,8	62	1950	600	19000	3880	2560	850	90,8	84,9	5,9	92,5

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

VP désigne :

vinyl pyrrolidone

M MePEG2000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000

La lecture du tableau VIII démontre que des copolymères selon l'invention de compositions monomériques différentes, utilisés dans un procédé de broyage de charges minérales, apportent une amélioration notable de l'azurage optique des papiers couchés et de leur blancheur.

### Exemple 9

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention dans un procédé de fabrication de charges de masse. Il concerne également l'utilisation des charges de masse ainsi obtenues dans la fabrication du papier. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de copolymères selon l'invention comme améliorant l'activation de l'azurage optique et la blancheur des papiers fabriqués.

Dans les essais correspondant à cet exemple, on commence par broyer une suspension de matière minérale, selon la méthode décrite pour l'exemple 2. La charge minérale est du carbonate de calcium. On utilise à chaque essai une quantité constante d'agent d'aide au broyage qui est soit un copolymère selon l'invention, soit un agent d'aide au broyage de l'art antérieur ; cette quantité est égale à 0,35 % en poids sec de copolymère mesurée par rapport au poids sec de charge minérale. On détermine la granulométrie de ladite suspension à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100. On mesure également sa viscosité Brookfield™ à 10 et 100 tours/minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ), à  $t = 0$ , puis après 8 jours avant et après agitation, selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 2.

Après les mesures de viscosité Brookfield™ à  $t = 0$ , on utilise la charge de masse pour fabriquer une feuille de papier selon la méthode suivante.

On dispose d'une pâte qui est un mélange à 30 % en poids de fibres de résineux et à 70 % en poids de fibres d'eucalyptus. Cette pâte est raffinée en pile Valley à 30 °SR, la concentration du raffinage étant de 16 g/l. Ladite pâte est contenue dans un bol de formette de type Franck. On incorpore dans cette pâte 1 % en poids (par rapport au

poids sec total de fibres) d'azurant optique qui est le produit Blancophor P 01™ commercialisé par la société BAYER. On introduit ensuite 0,6 % en poids, par rapport au poids sec total de fibres, de la colle Keydime™ C222 commercialisée par la société EKA CHEMICAL. On ajoute ensuite la charge sous forme de suspension aqueuse, à un taux de 30 % en poids sec par rapport au poids sec total de fibres. On effectue une dilution de manière à obtenir une feuille avec un grammage final de 80 g/m<sup>2</sup>. On introduit également un système de rétention du type amidon cationique / polyacrylamide. L'amidon cationique est le Hi-Cat™ 5283 commercialisé par la société ROQUETTE et le polyacrylamide est le Percol™ 178 commercialisé par la société CIBA. La quantité d'agent de rétention est ajustée de manière à avoir un pourcentage de charges résiduelles de 20 % en poids dans la feuille obtenue.

On mesure enfin pour les papiers fabriqués les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre W(CIE) selon la norme ISO / FDIS 11475.

#### Essai n° 49

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un homopolymère de l'acide acrylique selon l'art antérieur pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit homopolymère de l'acide acrylique a une viscosité spécifique de 0,64 et est neutralisé à l'aide d'hydroxydes de calcium et de sodium.

#### Essai n° 50

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2 µm

déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,10 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 14,1 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique

b) 82,5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 45$

#### Essai n° 51

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,49 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 13,7 % d'acide acrylique et 3,3 % d'acide méthacrylique

b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

#### Essai n° 52

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient



avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,27 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

#### Essai n° 53

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 0,35 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention pour broyer une suspension de carbonate de calcium. La suspension de carbonate de calcium contient avant broyage 20 % en poids de particules avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100, et possède une teneur en poids de matière sèche de 65 %.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,56 est neutralisé par la soude et est constitué de :

a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique

b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 113$

Pour les essais n° 49 à 53, on détermine la granulométrie des suspensions broyées de charge minérale repérée par le pourcentage en poids de particules inférieures à 1 et

2  $\mu\text{m}$ , leurs viscosités Brookfield™ à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ) déterminées à l'instant  $t = 0$ , puis à  $t = 8$  jours, avant et après agitation.

- 5 On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre  $W(\text{CIE})$  selon la norme ISO / FDIS 11475.
- 10 L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 49 à 53 est résumé dans le tableau IX.

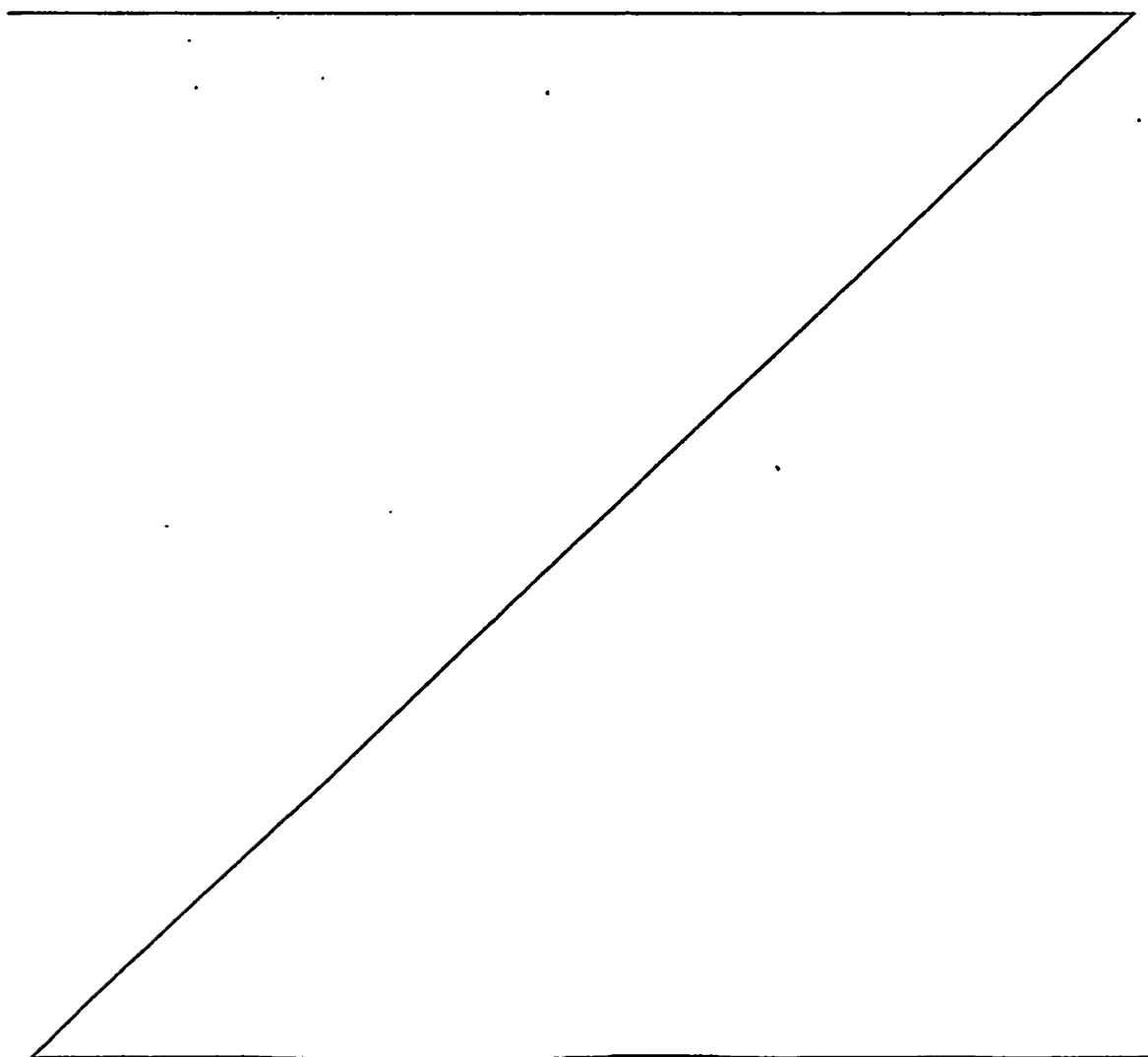


TABLEAU IX

Essais	N°	Art antérieur / Invention	Composition du polymère	$\eta_{sp}$		Granulométrie		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=0		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j avant agitation		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à t=8 j après agitation		Azurage optique $\Delta$ UV	Blanché W(CIE)
				% <2 $\mu$ m	% <1 $\mu$ m	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$		
	49	Art antérieur	100 % AA	59,0	29,1	120	110	sédimentation		130	110	110	110	8,0	98,5
	50	Invention	14,1 % AA 3,4 % AMA 82,5 % M MePEG2000	58,4	28,3	450	110	1380	220	540	120	120	120	8,6	102,0
	51	Invention	13,7 % AA 3,3 % AMA 83 % M MePEG5000	59,0	28,5	4440	580	4640	620	3250	490	490	490	8,8	101,8
	52	Invention	8,5 % AA 1,5 % AMA 90 % M MePEG5000	59,1	29,5	1160	230	1560	280	480	160	160	160	8,5	99,8
	53	Invention	8,5 % AA 1,5 % AMA 90 % M MePEG5000	59,4	29,3	2500	490	2880	430	1620	340	340	340	8,4	99,5

AA désigne : l'acide acrylique  
 AMA désigne : l'acide méthacrylique  
 M MePEG2000 désigne : le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000  
 M MePEG5000 désigne : le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau IX démontre que les copolymères selon l'invention, utilisés dans un procédé de fabrication de charges de masse, conduisent à une amélioration notable de l'activation de l'azurage optique des papiers fabriqués et de leur blancheur.

- 5 En outre, ces résultats démontrent également que les copolymères selon l'invention, permettent d'obtenir des suspensions de charges minérales manipulables même après stockage sans agitation.

10

#### **Exemple 10**

- Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention comme additifs dans un procédé de fabrication de sauces de couchage. Il concerne également  
15 l'utilisation des sauces de couchage ainsi obtenues dans la fabrication de papier couché. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers couchés ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de copolymères selon l'invention comme améliorant l'activation de l'azurage optique et la blancheur des papiers couchés.

20

- Dans les essais correspondant à cet exemple, on commence par mélanger selon des procédés connus de l'homme du métier, une suspension de carbonate de calcium commercialisée par la société OMYA sous le nom Setacarb™, et une suspension de kaolin commercialisée par la société HUBER sous le nom Hydragloss™ 90. On  
25 réalise ensuite la sauce en incorporant, pour 100 parts en poids de pigment sec, 10 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom de DL950™ et 1 part en poids en l'état d'azurant optique qui est le Blancophor P™ commercialisé par la société BAYER. On ajoute alors, éventuellement, 1 demi part exprimée en poids sec d'un support  
30 d'azurage optique connu de l'homme de métier, qui est l'alcool polyvinylique commercialisé sous le nom Mowiol™ 4-98 par la société CLARIANT. On ajoute alors ou non un copolymère selon l'invention, dans des proportions qui seront précisées pour chacun des essais.

On utilise ensuite ces sauces pour coucher des feuilles de papier selon la méthode décrite à l'exemple 2, avec un poids de couche égal à  $15 \text{ g/m}^2$ . Lesdites feuilles sont des feuilles de papier pigmentées de dimensions  $21 \times 29,7 \text{ cm}$  avec un poids spécifique de  $76 \text{ g/m}^2$ . Leur blancheur est caractérisée par les paramètres  $R_{457+UV}$ ,  $R_{457-UV}$ ,  $\Delta UV$  et  $W(\text{CIE})$  respectivement égaux à 90,9 - 83,8 - 7,1 et 103,6.

#### Essai n° 54

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 10.

#### Essai n° 55

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 10.

Il met également en œuvre dans la formulation de la sauce 1,5 parts exprimées en poids sec d'un copolymère selon l'invention.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 14,2 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 13,6 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique
- b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 45$

#### Essai n° 56

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 10.

Il met également en œuvre dans la formulation de la sauce 1 part exprimée en sec d'un copolymère selon l'invention.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 4,83 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 13,6 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique
- b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

5

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 45$

10

#### Essai n° 57

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 10.

15

Il met également en œuvre 0,5 parts exprimées en poids sec d'alcool polyvinylique comme support d'azurage optique.

#### Essai n° 58

20

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 10.

Il met également en œuvre dans la formulation de la sauce 0,5 parts en poids sec d'alcool polyvinylique comme support d'azurage optique, ainsi que 0,9 parts en poids sec d'un copolymère selon l'invention.

25

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 14,2 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 13,6 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique
- b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

30

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

avec  $(m+n+p)q = 45$

Essai n° 59

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre pour la réalisation de la sauce le mélange précité de charges minérales, le latex précité et l'azurant optique précité, dans les proportions qui ont été définies au début de l'exemple 10.

- 5 Il met également en œuvre dans la formulation de la sauce 0,5 parts en poids sec d'alcool polyvinylique comme support d'azurage optique, ainsi que 1 part en poids sec d'un copolymère selon l'invention.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 4,83 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- 10 a) 13,6 % d'acide acrylique et 3,4 % d'acide méthacrylique  
b) 83 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène  
R<sub>2</sub> représente l'hydrogène  
R représente le groupe méthacrylate  
15 R' représente le radical méthyle  
avec  $(m+n+p)q = 45$

Pour les essais n° 54 à 59, on détermine la viscosité des sauces obtenues à  $t = 0$ , à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ).

- 20 On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre W(CIE) selon la norme ISO / FDIS 11475.

- 25 On détermine également la valeur de la rétention d'eau pour chaque sauce de couchage, selon la méthode décrite dans le document EP 1 001 083.

- La sauce de couchage est soumise à une pression de 7 bars dans un cylindre standardisé, équipé d'une surface de type papier filtre capable de laisser passer l'eau. On détermine alors le volume de filtrat de sauce collecté après 20 minutes ( $V_{20 \text{ min}}$  en millilitres) ainsi que le temps à partir duquel la première goutte traverse le papier
- 30 filtre ( $t_{1^{\text{ère}} \text{ goutte}}$  en minutes). La rétention est d'autant meilleure que la valeur de  $V_{20 \text{ min}}$  est faible et que la valeur de  $t_{1^{\text{ère}} \text{ goutte}}$  est élevée.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 54 à 59 est résumé dans le tableau X.

TABLEAU X

Formulation de la sauce	Composants chimiques	Essais				
		Art antérieur	Invention	Art antérieur	Invention	Invention
Charges	54	55	56	57	58	59
	Setacarb <sup>TM</sup>	80	80	80	80	80
	Hydragloss <sup>TM</sup> 90	20	20	20	20	20
	DL950 <sup>TM</sup>	10	10	10	10	10
Latex	Blancophor P <sup>TM</sup>	1	1	1	1	1
Support d'azurant optique	PVA 4-98 <sup>TM</sup>	0	0	0,5	0,5	0,5
Polymère selon l'invention	13,6 % AA	0	1,5	0	0,9	0
	3,4 % AMA					
	83 % M MePEG2000 ( $\eta_{sp}/c = 14,2$ )	0	0	0	0	1,0
	13,6 % AA					
Propriétés de la sauce	3,4 % AMA					
	83 % M MePEG2000 ( $\eta_{sp}/c = 4,83$ )					
	pH	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
	ES (%)	67,3	66,8	66,8	66,7	66,9
Blancheur du papier couché	$\mu_{10}$ mPa.s	2920	8700	11380	1780	8040
	$\mu_{100}$ mPa.s	550	1610	1880	430	1620
	$V_{20min}$ (ml)	6,4	2,3	2,7	3,3	1,3
	$t_{1ère\ goutte}$ (min)	1'26	3'25	2'05	2'01	4'54
Blancheur du papier couché	R <sub>457+UV</sub>	92,8	95,4	95,1	96,7	98,1
	R <sub>457-UV</sub>	85,0	84,9	84,9	84,7	84,6
	AUV	7,8	10,5	10,2	12,0	13,5
	W(CIE)	103,3	112,2	111,2	115,1	121,7

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG2000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 2000



La lecture du tableau X démontre qu'indépendamment de la présence d'alcool polyvinylique comme support d'azurage optique, les copolymères selon l'invention conduisent à une amélioration de l'activation de l'azurage optique pour les papiers couchés, ainsi qu'à une amélioration de leur blancheur.

5 On note également que l'utilisation d'un copolymère selon l'invention permet d'améliorer de manière notable la rétention d'eau de la sauce de couchage.

En outre, on constate que les viscosités Brookfield™ des sauces de couchage obtenues selon l'invention sont compatibles avec l'application industrielle usuelle.

10

### Exemple 11

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention comme additifs dans la fabrication de suspensions de matières minérales préalablement dispersées  
15 et/ou broyées. Il concerne également l'utilisation des suspensions ainsi obtenues dans la fabrication de sauces papetières, ces dites sauces étant utilisées pour coucher des papiers. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de copolymères selon l'invention comme améliorant l'activation de  
20 l'azurage optique et la blancheur des papiers couchés.

Dans les essais correspondant à cet exemple, on utilise une suspension de carbonate de calcium commercialisée sous le nom Hydrocarb™ 90 par la société OMYA.

On incorpore alors éventuellement à ces suspensions un copolymère selon  
25 l'invention, dans une proportion de 1 % en poids sec, mesuré par rapport au poids sec de charge minérale.

Lesdites suspensions entrent ensuite dans la composition des sauces de couchage.

On réalise la sauce de couchage en incorporant, pour 100 parts en poids de pigment sec, 10 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par  
30 la société DOW CHEMICAL sous le nom de DL920™ et 1 part en poids en l'état d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom Blancophor P™.

Lesdites sauces de couchage servent enfin à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m<sup>2</sup>. Lesdites

feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup>. Leur blancheur est caractérisée par les paramètres R<sub>457+uv</sub>, R<sub>457-uv</sub>, ΔUV et W(CIE) respectivement égaux à 88,4-85,8-2,6 et 89,5.

On détermine leur viscosité selon la même méthode que celle appliquée aux suspensions aqueuses de matières minérales.

Les feuilles de papier sont couchées selon la méthode décrite à l'exemple 2.

#### Essai n° 60

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™.

#### Essai n° 61

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention comme additif dans la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™.

Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,52 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique
- b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente l'hydrogène

R<sub>2</sub> représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

R' représente le radical méthyle

avec (m+n+p)q = 113

#### Essai n° 62

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™. Il met également en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 1 part (pour 100 parts en poids de pigment sec) en poids sec d'un support d'azurage optique de l'art antérieur, qui est de la polyvinylpyrrolidone commercialisée par la société BASF sous le nom K30™.

Essai n° 63

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention comme additif dans la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™.

- 5 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,52 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique
- b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène
- 10 R<sub>2</sub> représente l'hydrogène
- R représente le groupe méthacrylate
- R' représente le radical méthyle
- avec  $(m+n+p)q = 113$

- 15 Il met également en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 1 part (pour 100 parts en poids de pigment sec) en poids sec d'un support d'azurage optique de l'art antérieur, qui est de la polyvinylpyrrolidone commercialisée par la société BASF sous le nom K30™.

Essai n° 64

- 20 Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™. Il met également en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 1 part (pour 100 parts en poids de pigment sec) en poids sec d'un support d'azurage optique de l'art antérieur, qui est du méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

25

Essai n° 65

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre 1 % en poids sec mesuré par rapport au poids sec de charge minérale d'un copolymère selon l'invention comme additif dans la suspension de carbonate de calcium Hydrocarb 90™.

- 30 Ledit copolymère qui a une viscosité spécifique de 1,52 est neutralisé par la soude et est constitué de :

- a) 8,5 % d'acide acrylique et 1,5 % d'acide méthacrylique
- b) 90 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

$R_1$  représente l'hydrogène

$R_2$  représente l'hydrogène

$R$  représente le groupe méthacrylate

$R'$  représente le radical méthyle

5 avec  $(m+n+p)q = 113$

Il met également en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 1 part (pour 100 parts en poids de pigment sec) en poids sec d'un support d'azurage optique de l'art antérieur, qui est du méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000.

10

Pour les essais n° 60 à 65, on détermine la viscosité des sauces obtenues à  $t = 0$ , à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ).

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre  $W(CIE)$  selon la norme ISO /

15 FDIS 11475.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 60 à 65 est résumé dans le tableau XI.

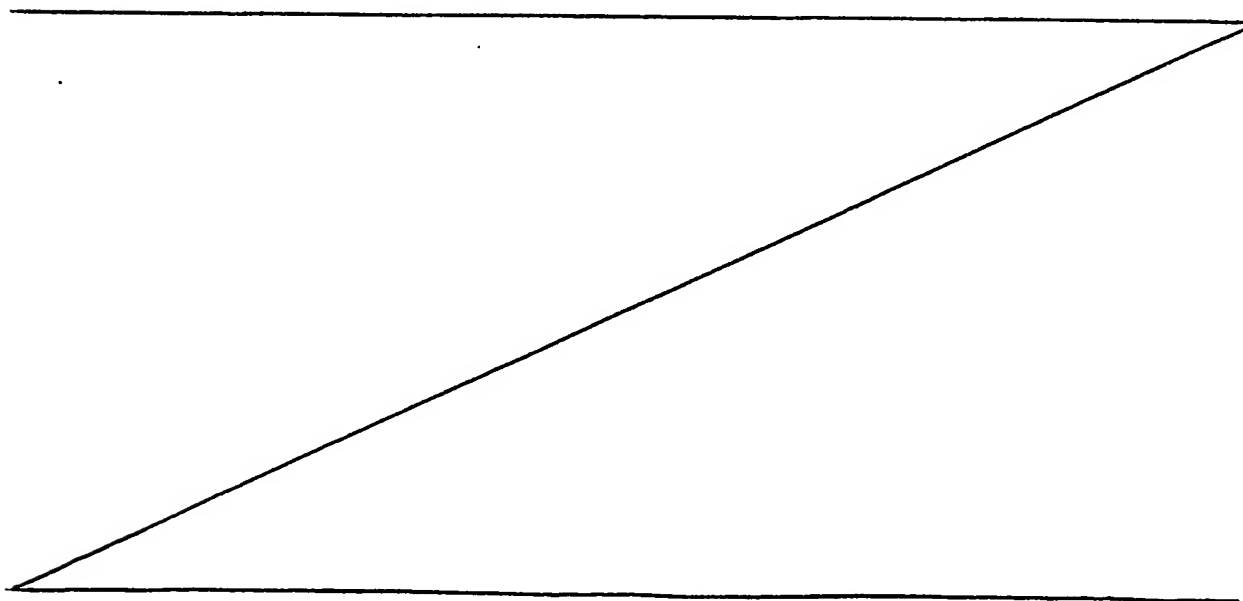


TABLEAU XI

		Essais					
		Art antérieur	Invention	Art antérieur	Invention	Art antérieur	Invention
Formulation de la sauce de couchage	Suspension de charge minérale	60	61	62	63	64	65
		100	100	100	100	100	100
	Latex	10	10	10	10	10	10
	Azurant optique	1	1	1	1	1	1
	Copolymère selon l'invention	0	1	0	1	0	1
	8,5% AA 1,5 % AMA 90 % M MePEG5000						
	K30™	0	0	1	1	0	0
	M MePEG5000	0	0	0	0	1	1
	Propriétés de la sauce	pH	8,6	8,6	8,7	8,6	8,9
		ES (%)	67,1	67,1	67,0	66,9	67,0
		μ <sub>10</sub> mPa.s	640	750	2650	650	1750
		μ <sub>100</sub> mPa.s	180	230	550	310	360
		R <sub>457+UV</sub>	90,8	95,5	96,6	95,3	96,3
Propriétés du papier couché	R <sub>457-UV</sub>	85,3	85,6	85,2	85,5	85,5	85,5
	ΔUV	5,5	9,9	11,4	12,7	9,8	10,7
	W(CIE)	92,6	110,7	114,7	119,8	110,0	114,2

AA désigne :

l'acide acrylique

AMA désigne :

l'acide méthacrylique

M MePEG5000 désigne :

le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de poids moléculaire 5000

La lecture du tableau XI démontre que l'introduction comme additif dans la suspension de matière minérale d'un copolymère selon l'invention permet d'améliorer l'activation de l'azurage optique du produit final ainsi que sa blancheur.

- 5 En outre, on constate que les viscosités Brookfield™ des sauces de couchage obtenues selon l'invention sont compatibles avec l'application industrielle usuelle.

### Exemple 12

10

Cet exemple concerne l'utilisation de copolymères selon l'invention comme additifs dans la fabrication de sauces de couchage papetières, et plus précisément comme co-liants. Cet exemple concerne aussi la mesure de l'azurage optique et de la blancheur des papiers ainsi obtenus. Cet exemple a enfin pour objet d'illustrer l'efficacité de  
15 copolymères selon l'invention comme améliorant l'activation de l'azurage optique et la blancheur des papiers couchés.

20

Dans les essais correspondant à cet exemple, on utilise une suspension de carbonate de calcium commercialisée sous le nom Hydrocarb™ 90 par la société OMYA qui entrent dans la composition des sauces de couchage.

25

Ainsi, réalise t'on la sauce de couchage en incorporant, pour 100 parts en poids de pigment sec, 10 parts exprimées en poids sec d'un latex styrène-butadiène commercialisé par la société DOW CHEMICAL sous le nom de DL950™, la  
quantité de co-liant à tester et 1 part en poids en l'état d'azurant optique commercialisé par la société BAYER sous le nom Blancophor P™.

30

Lesdites sauces de couchage servent enfin à coucher des feuilles de papier selon le procédé décrit pour l'exemple 2, avec un poids de couche égal à 15 g/m<sup>2</sup>. Lesdites feuilles sont des feuilles de papier précouchées de dimensions 21 x 29,7 cm avec un poids spécifique de 96 g/m<sup>2</sup>.

On détermine leur viscosité selon la même méthode que celle appliquée aux suspensions aqueuses de matières minérales.

Les feuilles de papier sont couchées selon la méthode décrite à l'exemple 2.

5     Essai n° 66

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 0,2 part d'un co-liant de l'art antérieur commercialisé par COATEX sous le nom Rheocoat™ 35.

10

Essai n° 67

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre dans la fabrication de la sauce de couchage 0,2 part d'un copolymère selon l'invention comme additif co-liant.

Ledit copolymère est neutralisé par la soude et est constitué de :

- 15             a) 5,9 % d'acide acrylique et 1,6 % d'acide méthacrylique  
              b) 92,5 % d'un monomère de formule (I) dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente l'hydrogène

R<sub>2</sub> représente l'hydrogène

R représente le groupe méthacrylate

20             R' représente le radical méthyle

avec  $m = p = 0$  ;  $n = 113$  ;  $q = 1$  et avec  $(m+n+p)q = 113$ .

Essai n° 68

25     Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, comme additif co-liant dans la fabrication de la sauce de couchage 0,8 part du même copolymère selon l'invention que celui mis en œuvre dans l'essai n° 67.

30     Essai n° 69

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, comme additif co-liant dans la fabrication de la sauce de couchage 3 parts du même copolymère selon l'invention que celui mis en œuvre dans l'essai n° 67.

Essai n° 70

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre, comme additif co-liant dans la fabrication de la sauce de couchage 4 parts du même copolymère selon l'invention que celui mis en œuvre dans l'essai n° 67.

Pour les essais n° 66 à 70, on détermine la viscosité des sauces obtenues à  $t = 0$ , à 10 et 100 tours minutes ( $\mu_{10}$  et  $\mu_{100}$ ).

On mesure enfin pour les papiers couchés les paramètres  $R_{457+UV}$  et  $R_{457-UV}$  selon les normes NF Q 03-038 et NF Q 03-039 puis on calcule la différence  $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ , et on mesure également le paramètre  $W(CIE)$  selon la norme ISO / FDIS 11475.

L'ensemble des résultats correspondant aux essais n° 66 à 70 est résumé dans le tableau XII.

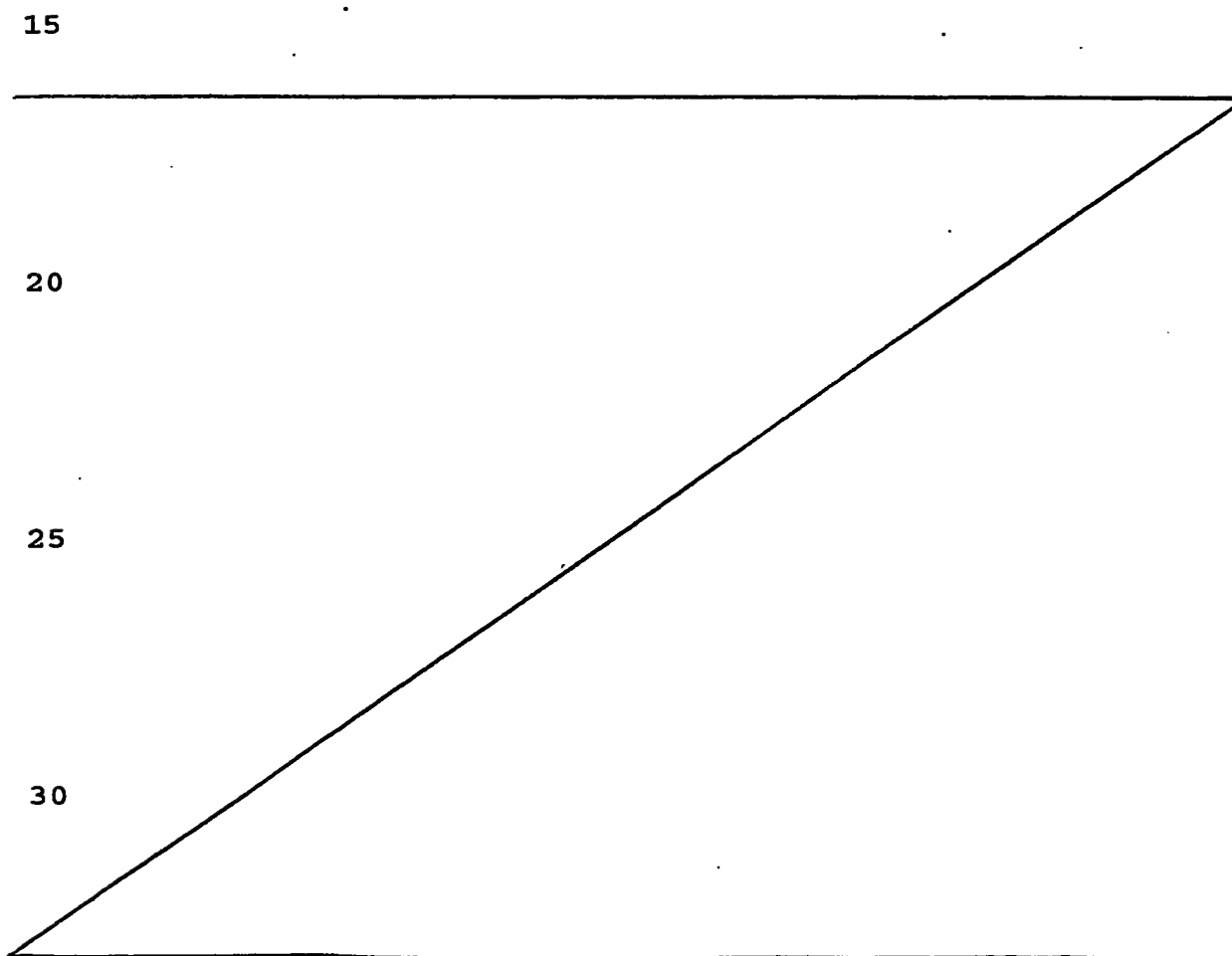




TABLEAU XII

Formulation de la	Composants	Art	Invention	Invention	Invention	Invention
sauce	chimiques	antérieur	67	68	69	70
Charges	Hydrocarb <sup>TM</sup> 90	66	100	100	100	100
Latex	DL950 <sup>TM</sup>	10	10	10	10	10
Azurant optique	Blancophor P <sup>TM</sup>	1	1	1	1	1
Co-liant	Rheocoat <sup>TM</sup> 35	0,2	0	0	0	0
	Polymère selon l'invention	0	0,2	0,8	3,0	4,0
Propriétés de la sauce	pH	8,5	8,5	8,5	8,6	8,6
	ES (%)	66,8	67,0	67,0	67,0	65,0
	$\mu_{10}$ mPa.s	25200	8030	16000	34600	43200
	$\mu_{100}$ mPa.s	3700	1470	2510	6430	6300
	R <sub>457+UV</sub>	89,7	91,3	91,5	92,2	92,5
Blancheur du papier couché	R <sub>457-UV</sub>	85,5	85,3	85,2	85,1	85,3
	$\Delta$ UV	4,2	6,0	6,3	7,1	7,2
	W(CIE)	88,6	94,2	97,2	101,3	101,1

La lecture du tableau XII démontre que l'utilisation des copolymères selon l'invention comme additif dans la sauce de couchage conduisent à une amélioration de l'activation de l'azurage optique pour les papiers couchés, ainsi qu'à une  
5 amélioration de leur blancheur.

10

15

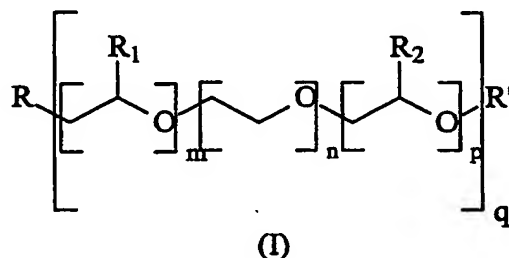
20

25

30

## REVENDECATIONS

- 5 1- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique caractérisée en ce que ledit copolymère dispose d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique.
- 10 2- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère se compose d'au moins un monomère de formule (I) :



- 15 dans laquelle :
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - 20 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
  - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable,
  - 25 appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-

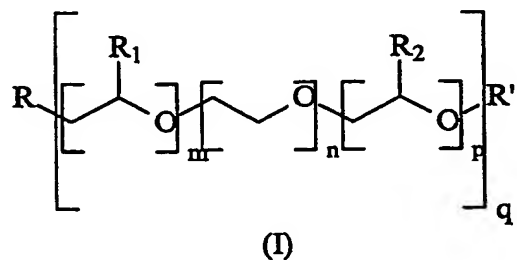
benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- 5 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

10 3- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit copolymère se compose :

15 a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange,

b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



dans laquelle :

- 20 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 25 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,

- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

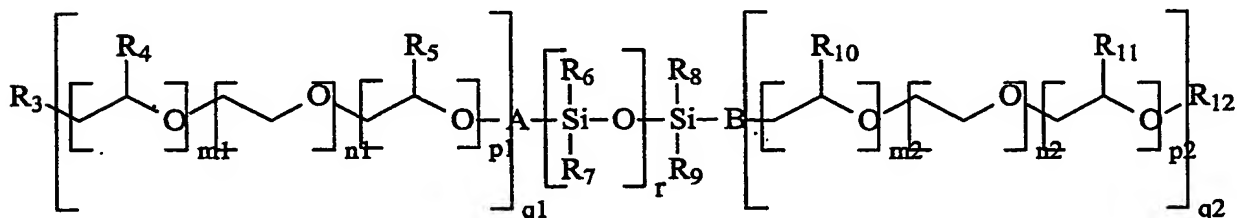
- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organosililé ou organofluoré, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé monomère réticulant,

5 le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

4- Utilisation d'un copolymère comme agent améliorant l'activation de l'azurage  
optique selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le monomère  
10 organosililé est choisi parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



**15** dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-

isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

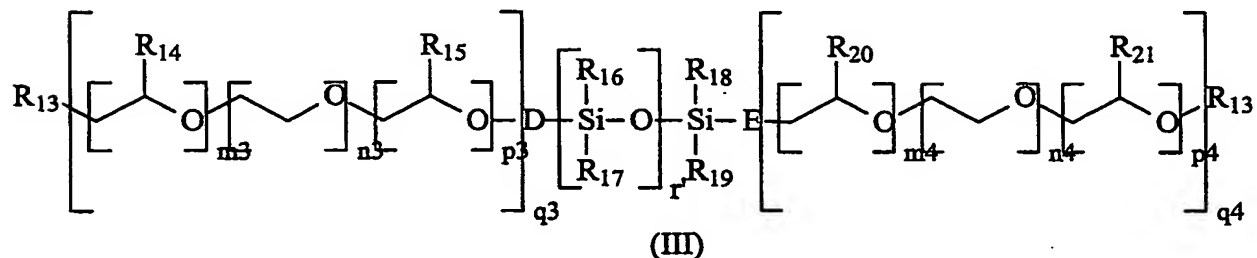


dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que le monomère réticulant est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques

obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



5 dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15 - R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R16, R17, R18 et R19, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 20 - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 25 - ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

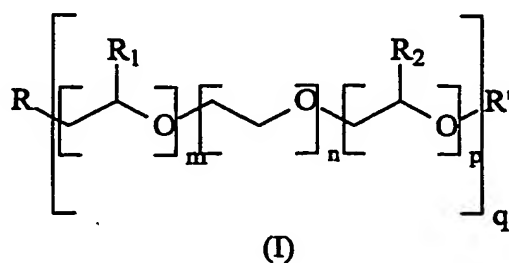


5- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que ledit copolymère est constitué, exprimé en poids :

5

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,
- b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

25



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

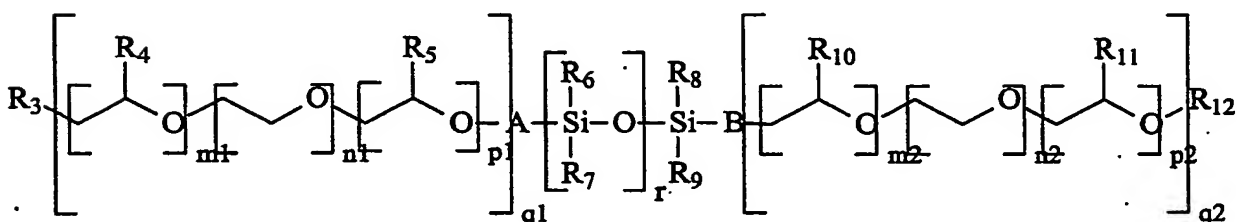
ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure

ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)

10



dans laquelle :

15

- m<sub>1</sub>, p<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> et p<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q<sub>1</sub> et q<sub>2</sub> représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que 0 ≤ (m<sub>1</sub>+n<sub>1</sub>+p<sub>1</sub>)q<sub>1</sub> ≤ 150 et 0 ≤ (m<sub>2</sub>+n<sub>2</sub>+p<sub>2</sub>)q<sub>2</sub> ≤ 150,

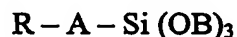
20

- r représente un nombre tel que 1 ≤ r ≤ 200,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

25

- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

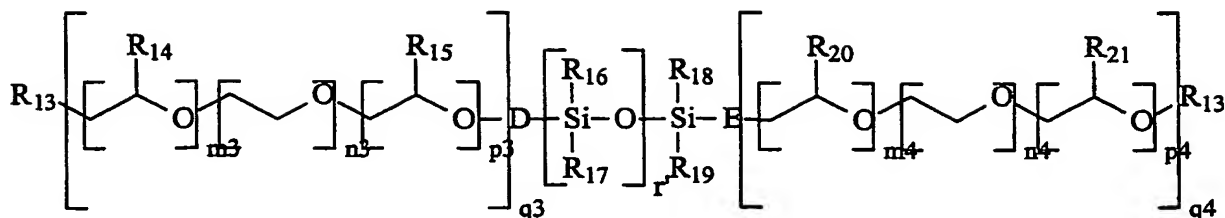
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

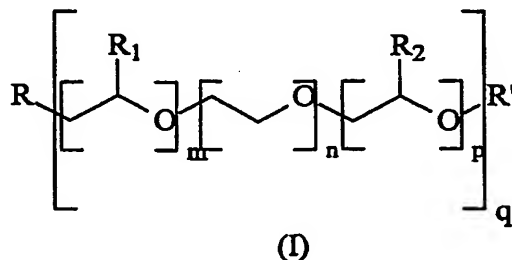
- 5           - m<sub>3</sub>, p<sub>3</sub>, m<sub>4</sub> et p<sub>4</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n<sub>3</sub> et n<sub>4</sub> représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q<sub>3</sub> et q<sub>4</sub> représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que 0 ≤ (m<sub>3</sub>+n<sub>3</sub>+p<sub>3</sub>)q<sub>3</sub> ≤ 150 et 0 ≤ (m<sub>4</sub>+n<sub>4</sub>+p<sub>4</sub>)q<sub>4</sub> ≤ 150,
- 10           - r' représente un nombre tel que 1 ≤ r' ≤ 200,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique,
- 15           - vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20           - R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- 25           - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

6- Utilisation d'un copolymère hydrosoluble comme agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit copolymère est sous sa forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

7- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble disposant d'au moins une fonction alkoxy ou hydroxy polyalkylène glycol greffée sur au moins un monomère insaturé éthylénique.

8- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble composé d'au moins un monomère de formule (I) :

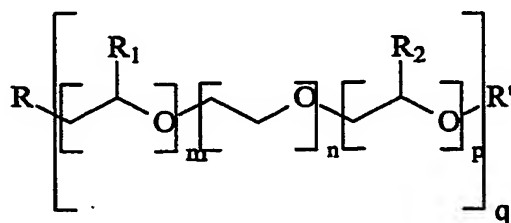


dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable,
- 10 appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers
- 15 allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,

20 9- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 7 ou 8 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble composé :

- a) d'au moins un monomère anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur
- 25 mélange,
- b) d'au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 10 -  $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les
- 15 acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40
- 20 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

25

- c) éventuellement d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que
- 30 les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au

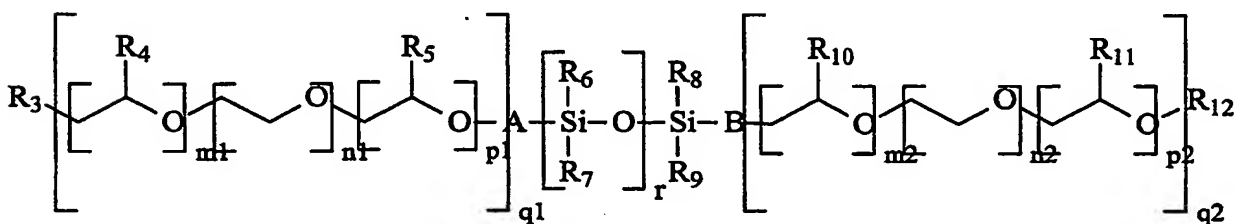


moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organosililé ou organofluoré, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) éventuellement d'au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé monomère réticulant,

le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

10- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que le monomère organosililé est choisi parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :  
avec formule (IIa)



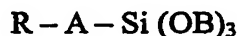
dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters

acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

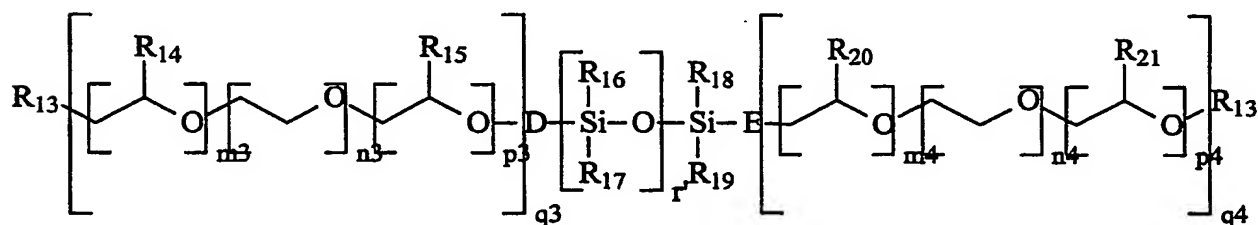
avec formule (IIb)



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

et en ce que le monomère réticulant est choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de  
5 polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

**10** dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle.

20

25

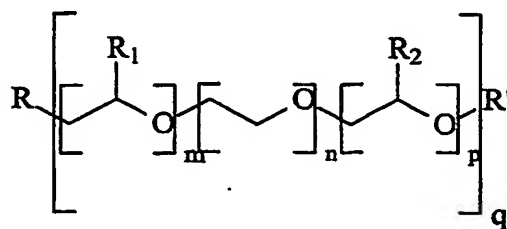
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent  
5 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

10 11- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un  
15 monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou leurs mélanges, ou choisi parmi les monomères à  
20 insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium,  
25 l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et  
30 leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges,

- b) de 2 à 95 % et encore plus particulièrement de 5 % à 90 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



(I)

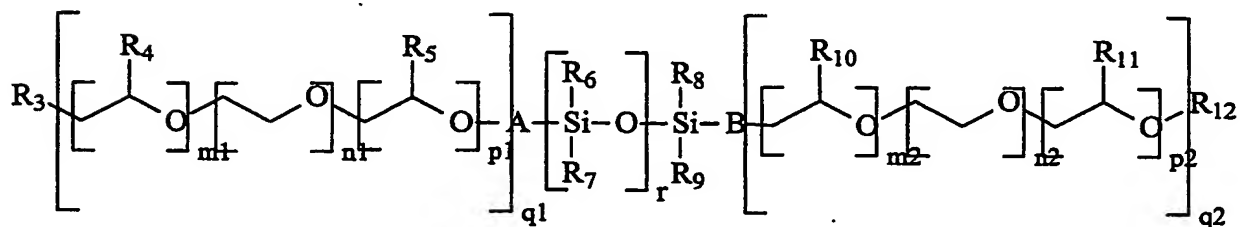
5 dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 10 - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne, α-α' diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 15 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 20
- 25

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) de 0 % à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide ou leurs dérivés tels que le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alpaméthylstyrène et leurs dérivés, ou d'au moins un monomère cationique ou ammonium quaternaire tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou encore d'au moins un monomère organofluoré, ou encore d'au moins un monomère organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :

avec formule (IIa)



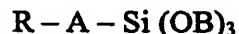
dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,

- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

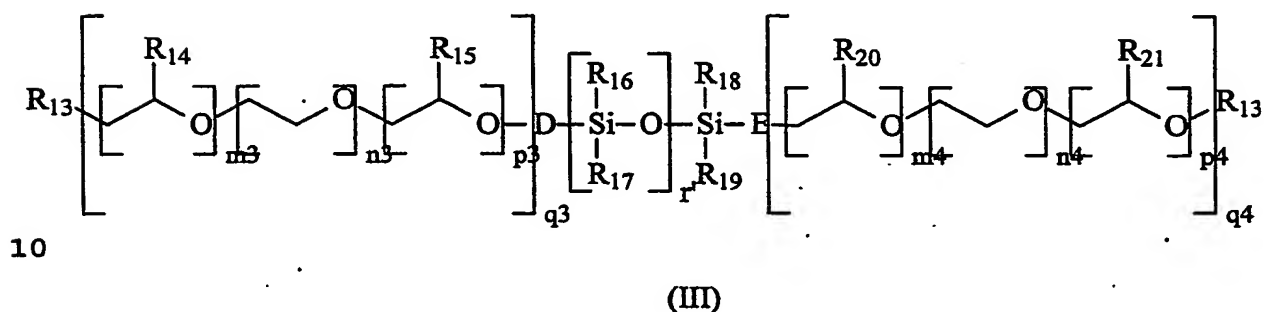
20



dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 % à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,



- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- le total des proportions des constituants a), b), c), et d) étant égal à 100 %.

12- Agent améliorant l'activation de l'azurage optique selon l'une des revendications 7 à 11 caractérisé en ce qu'il est un copolymère sous sa forme acide ou partiellement ou totalement neutralisé par un ou plusieurs agents de neutralisation disposant d'une fonction neutralisante monovalente ou disposant d'une fonction neutralisante polyvalente tels que pour la fonction monovalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations alcalins, en particulier le sodium, le potassium, le lithium, l'ammonium ou les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine, ou bien encore pour la fonction polyvalente ceux choisis dans le groupe constitué par les cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que par les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains cations de valence plus élevée.

13- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

14- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus

particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

5 15- Procédé de dispersion en suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le  
10 trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

15

16- Suspension aqueuse de matières minérales dispersées caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement en ce qu'elle  
20 contient de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

17- Suspension aqueuse de matières minérales dispersées selon la revendication 16 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le  
25 trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de  
30 titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

- 18- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.
- 5 19- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon la revendication 18 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.
- 10 20- Procédé de broyage en suspension aqueuse de matières minérales selon l'une des revendications 18 ou 19 caractérisé en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est préférentiellement du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou
- 15 20 leurs mélanges.
- 25 21- Suspension aqueuse de matières minérales broyées caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 % à 3 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.
- 30 22- Suspension aqueuse de matières minérales broyées selon la revendication 21 caractérisée en ce que la matière minérale est choisie parmi le carbonate de calcium, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les

mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, et est du carbonate de calcium tel que le carbonate de calcium naturel choisi  
5 parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

23- Procédé de fabrication de charge de masse caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

10 24- Procédé de fabrication de charge de masse selon la revendication 23 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 1 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

15 25- Charge de masse caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 1 % en poids sec  
20 dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

26- Procédé de fabrication de sauce de couchage caractérisé en ce que l'on utilise le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

25 27- Procédé de fabrication de sauce de couchage selon la revendication 26 caractérisé en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 % à 2 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec des charges et/ou pigments.

30 28- Sauce de couchage caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou

pigments, et encore plus particulièrement 0,1 % à 2 % en poids sec dudit copolymère par rapport au poids sec total des charges et/ou pigments.

29- Utilisation d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6  
5 comme additif ajouté à des suspensions de matières minérales dispersées.

30- Utilisation d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6  
comme additif ajouté à des suspensions de matières minérales broyées.

10 31- Papier fabriqué et/ou couché caractérisé en ce qu'il contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

32- Composition textile caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une  
des revendications 1 à 6.

15 33- Composition détergente caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

20 34- Composition de peinture caractérisée en ce qu'elle contient le copolymère selon l'une des revendications 1 à 6.

25

30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/03/03300

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F290/14 C09C3/00 C11D3/42 D06L3/12 D21H21/30  
C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09C C11D D06L D21H C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 491 209 A (HELMER BRADLEY J ET AL) 13 February 1996 (1996-02-13) column 5, lines 36-51	1-3, 13, 26
A	US 6 413 306 B1 (RODRIGUEZ-DOUGLAS BEATRIZ E ET AL) 2 July 2002 (2002-07-02) column 4, lines 41-48	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199435 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1994-283389 XP002248413 & JP 06 211951 A (SANYO CHEM IND LTD) 2 August 1994 (1994-08-02) abstract  ----- -/-	1, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2004

Date of mailing of the international search report

23/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P 03/03300

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199815  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A14, AN 1998-163702  XP002248414  &amp; JP 10 030010 A (TOYO INK MFG CO LTD)  3 February 1998 (1998-02-03)  abstract</p>	1,13
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 200062  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A14, AN 2000-641523  XP002248415  &amp; JP 2000 229233 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK)  22 August 2000 (2000-08-22)  abstract</p>	1,13
X	<p>FR 2 810 261 A (COATEX SA)  21 December 2001 (2001-12-21)  the whole document</p>	13-22, 28-31

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03300

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5491209	A	13-02-1996	WO 9424202 A1	27-10-1994
US 6413306	B1	02-07-2002	AU 769161 B2	15-01-2004
			AU 7750500 A	10-05-2001
			BR 0014824 A	11-06-2002
			CA 2382072 A1	12-04-2001
			CN 1378576 T	06-11-2002
			EP 1240255 A2	18-09-2002
			JP 2003511515 T	25-03-2003
			NZ 517746 A	31-10-2003
			WO 0125357 A2	12-04-2001
JP 6211951	A	02-08-1994	JP 3049407 B2	05-06-2000
JP 10030010	A	03-02-1998	NONE	
JP 2000229233	A	22-08-2000	NONE	
FR 2810261	A	21-12-2001	FR 2810261 A1	21-12-2001
			AU 6762701 A	24-12-2001
			BR 0111616 A	18-03-2003
			CA 2410518 A1	20-12-2001
			EP 1294476 A1	26-03-2003
			WO 0196007 A1	20-12-2001
			NO 20025809 A	22-01-2003
			TW 552337 B	11-09-2003
			US 2004019148 A1	29-01-2004



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/03300

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08F290/14 C09C3/00  
C08K3/00

C11D3/42

D06L3/12

D21H21/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08F C09C C11D D06L D21H C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 491 209 A (HELMER BRADLEY J ET AL) 13 février 1996 (1996-02-13) colonne 5, ligne 36-51	1-3, 13, 26
A	US 6 413 306 B1 (RODRIGUEZ-DOUGLAS BEATRIZ E ET AL) 2 juillet 2002 (2002-07-02) colonne 4, ligne 41-48	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199435 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1994-283389 XP002248413 & JP 06 211951 A (SANYO CHEM IND LTD) 2 août 1994 (1994-08-02) abrégé	1, 13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meulemans, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Devisé internationale No

PCT/03/03300

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199815  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A14, AN 1998-163702  XP002248414  &amp; JP 10 030010 A (TOYO INK MFG CO LTD)  3 février 1998 (1998-02-03)  abrégé</p>	1,13
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 200062  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A14, AN 2000-641523  XP002248415  &amp; JP 2000 229233 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK)  22 août 2000 (2000-08-22)  abrégé</p>	1,13
X	<p>FR 2 810 261 A (COATEX SA)  21 décembre 2001 (2001-12-21)  le document en entier</p>	13-22, 28-31

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. Internationale No

PC 03/03300

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5491209	A	13-02-1996	WO 9424202 A1	27-10-1994
US 6413306	B1	02-07-2002	AU 769161 B2	15-01-2004
			AU 7750500 A	10-05-2001
			BR 0014824 A	11-06-2002
			CA 2382072 A1	12-04-2001
			CN 1378576 T	06-11-2002
			EP 1240255 A2	18-09-2002
			JP 2003511515 T	25-03-2003
			NZ 517746 A	31-10-2003
			WO 0125357 A2	12-04-2001
JP 6211951	A	02-08-1994	JP 3049407 B2	05-06-2000
JP 10030010	A	03-02-1998	AUCUN	
JP 2000229233	A	22-08-2000	AUCUN	
FR 2810261	A	21-12-2001	FR 2810261 A1	21-12-2001
			AU 6762701 A	24-12-2001
			BR 0111616 A	18-03-2003
			CA 2410518 A1	20-12-2001
			EP 1294476 A1	26-03-2003
			WO 0196007 A1	20-12-2001
			NO 20025809 A	22-01-2003
			TW 552337 B	11-09-2003
			US 2004019148 A1	29-01-2004